THIOPHOSPHINSÄUREAMIDOCHELATE $[Et_2P(S)NR]$ M/n , NEUE ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE MIT METALL-STICKSTOFF-SCHWEFEL-CHROMOPHOREN

Manfred Fuchs

1985

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543905_0076

THIOPHOSPHINSÄUREAMIDOCHELATE $[Et_2P(S)NR]M/n$,

NEUE ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE

MIT METALL - STICKSTOFF - SCHWEFEL - CHROMOPHOREN

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät der

Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Diplom - Chemiker Manfred Fuchs

aus Düsseldorf

1985

Referent: Prof. Dr. W. Kuchen

Korreferent: Prof. Dr. H.-H. Schmidtke

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juni 1985

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf unter der Anleitung von

Herrn Prof. Dr. W. Kuchen

ausgeführt.

Für die Themenstellung, sein stetiges Interesse und vor allem für seine großzügige persönliche Unterstützung danke ich ihm sehr herzlich.

INHALTSVERZEICHNIS

I.	Einleitung und Problemstellung	1
II.	Darstellung und Eigenschaften von Thiophosphinsäureamiden $Et_2P(S)NHR$	9
III.	Synthese und Charakterisierung der Übergangsmetallkomplexe $[Et_2P(S)NR]M/n$ M: Ti(III), V(III), Cr(III), Co(II), Ni(II), Zn(II)	15
IV.	Eingehendere Untersuchungen der Komplexe	19
1.	Magnetische Messungen am Festkörper	19
2.	Assoziationsverhalten in Lösung	27
3.	Elektronenspektren und Ligandenfeldparameter	33
3.1	Titan(III)-thiophosphinsäureamidokomplexe	36
3.2	Tris[P,P-diethylthiophosphinsäure-N-methylamido]vanadin(III)	39
3.3	Chrom(III)-thiophosphinsäureamidokomplexe	47
3.4	Cobalt(II)-thiophosphinsäureamidokomplexe	56
4.	Koordinationsgeometrie der Nickel(II)-komplexe	61
4.1	Magnetische Eigenschaften in Lösung	62
4.2	Elektronenspektren	67
4.2.1	Tetraedrische Komplexe	67
4.2.2	Planare Komplexe	75
4.3	Reflexionsspektren	77
4.4	NMR - Spektren	82
4.4.1	^{31}P - NMR - Spektren	86
4.4.2	^{1}H - NMR - Spektren	92

4.5 Schlußfolgerungen 106
5. Massenspektren 110
6. Infrarotspektren 118

V. Insertionsreaktion mit Schwefelkohlenstoff 119

VI. Experimenteller Teil 124
1. Allgemeine Arbeitsbedingungen 124
2. Spezielle Meßmethodik zur Bestimmung des magnetischen Moments in Abhängigkeit von der Temperatur 127
2.1 Suszeptibilitätsmessungen bei Festkörpern nach FARADAY 127
2.2 Bestimmung der magnetischen Momente in Lösung nach EVANS 130
3. Synthesevorschriften 133
3.1 Ausgangsverbindungen 133
3.2 P,P-Diethylthiophosphinsäure-N-organylamide 133
3.3 N-Lithium-P,P-diethylthiophosphinsäure-N-organylamide 137
3.4 Thiophosphinsäureamidokomplexe 141
3.5 Bis[N,N-diethylthiophosphorylmethyldithiocarbamato]nickel(II) 156

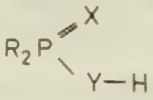
VII. Zusammenfassung 157

VIII. Literaturverzeichnis 163

IX. Anhang 174

I. Einleitung und Problemstellung

Zahlreiche Veröffentlichungen, insbesondere aus dem Arbeitskreis von W. KUCHEN, befassen sich mit der Darstellung und den Eigenschaften von Phosphinsäuren der allgemeinen Formel 1 .



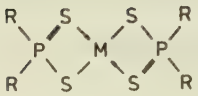
(X,Y = O,S
R = Alkyl, Aryl)

1

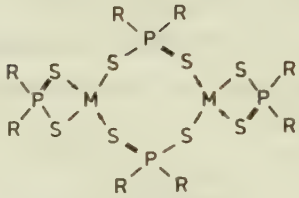
Besonderes Interesse fand dabei ihr komplexchemisches Verhalten[1]. So fungieren die Anionen der Dithiophosphinsäuren $R_2P(S)SH$ 1 a als zweizähnige Liganden, die mit zahlreichen Metallen stabile, in organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Komplexe bilden, in denen sie entweder viergliedrige Chelatringe (I) oder über Ligandenbrücken assoziierte Dimere (II) ausbilden[2,3].

Die Metallkomplexe der Phosphinsäuren $R_2P(O)OH$ 1 b hingegen sind schwerlösliche Verbindungen, die im Festkörper als Polymere vorliegen und deren Koordinationszentren sowohl über doppelte Ligandenbrücken (III) als auch über alternierende Einfach- und Dreifachbrücken verbunden sein können, eine Struktur (IV), die auch für einige Komplexe

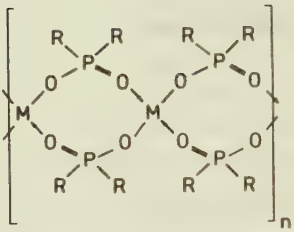
der Thiophosphinsäure $R_2P(S)OH$ 1 c nachgewiesen wurde[4,5].



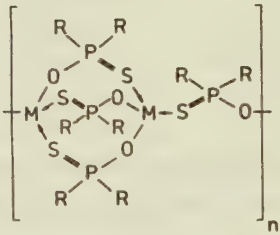
(I)



(II)



(III)



(IV)

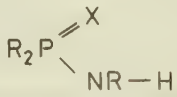
Die Tatsache, daß einige tetraedrische Monothiophosphinate $[Et_2P(S)O]_2M$ (M: Co, Zn) in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln konzentrationsabhängig assoziiert vorliegen[6], weist auf eine Mittelstellung zwischen Dithiophosphinato- und Phosphinatokomplexen hin.

Bestimmende Faktoren für die Assoziation sind offensichtlich die Größe der Donoratome, sowie Radius und Hybridisierungszustand des Zentralatoms.

Die Assoziation erfolgt demnach hauptsächlich aus sterischen Gründen. Mit abnehmendem Radius von Zentral- und Donoratom wird die Spannung im viergliedrigen, nahezu ebenen Chelatring größer und dieser über Ligandenbrücken durch achtgliedrige spannungsärmere Ringe ersetzt.
In oktaedrischen Komplexen ist dagegen die Bildung des viergliedrigen Ringes infolge des kleineren Bindungswinkels am Metall erleichtert. Man findet daher beispielsweise bei Indium(III)-monothiophosphinaten nur eine geringfügige Assoziation[6].
Nicht vernachlässigt werden darf in diesem Zusammenhang der induktive Effekt der Organosubstituenten am Phosphor auf Struktur und Eigenschaften der Verbindungen.
So zeigte es sich z.B., daß die Löslichkeit Phenyl-substituierter Dithiophosphinatokomplexe wesentlich geringer ist, als die entsprechender Ethyl-substituierter Komplexe[7].

Es ist also festzuhalten, daß in Dithiophosphinaten die Chelatfunktion des Liganden überwiegt, während in den Monothiophosphinaten und in noch stärkerem Maße in den Phosphinatokomplexen die brückenbildende Eigenschaft des jeweiligen Liganden ausgeprägt ist.

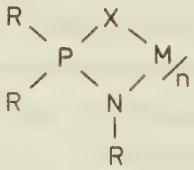
Substituiert man in den Phosphinsäuren 1 ein Chalkogenatom formal durch eine NR - Gruppierung, so resultieren Phosphinsäureamide 2 .



(X = O,S
R = Alkyl, Aryl)

2

Die „formale Analogie" der Phosphinsäureamide 2 zu den Phosphinsäuren 1 legt die Vermutung nahe, daß es sich hier ebenfalls um einen zweizähnigen Liganden handelt, dessen Anion befähigt ist, durch Koordination über Chalkogen und Stickstoff mit Metallen stabile Chelatkomplexe des Typs 3 zu bilden.



(X = O,S
R = Alkyl, Aryl)

3

Komplexe 3 , in denen die Phosphinsäureamide 2 als einfach negative Ligandanionen fungieren, wurden bislang ausschließlich im Falle von Hauptgruppenelementen beschrieben.

Unter anderem berichteten URATA et al. über die Reaktion von N - Methyl - substituierten Thiophosphinsäureamiden mit Triethylaluminium[8]:

$$R_2P(S)NHMe + Et_3Al \longrightarrow R_2P(S)NMeAlEt_2 \quad (Gl.1)$$
$$- C_2H_6$$

$(R = Me, Et, Pr^i, Bu^t)$

Bei den nach diesem Verfahren in guten Ausbeuten erhaltenen Diethylaluminium-thiophosphinsäureamiden handelt es sich um im Hochvakuum unzersetzt destillierbare Verbindungen, in denen das Metall chelatartig von Stickstoff und Schwefel koordiniert ist, und die kryoskopischen Molmassebestimmungen zufolge, monomer vorliegen.
Ähnliche Umsetzungen von Metallorganylen der III. Hauptgruppe mit Phosphinsäureamiden 2 beschrieben SCHREM und WEIDLEIN[9]. Allerdings wird für die dabei gebildeten dimeren Aluminium-verbindungen infolge brückenbildender Eigenschaft des Liganden eine Achtring - Struktur postuliert.

Bei der Umsetzung von Organometallhalogeniden der IV. und V. Hauptgruppe mit Aminophosphanen gelangten SCHERER und Mitarbeiter zu N-Organometallaminophosphanen, die mit Schwefel zu N-Organometall-thiophosphinsäureamiden reagieren[10]:

$$Bu^t_2PNH_2 \xrightarrow{n\text{-}C_4H_9Li} Bu^t_2PNHLi \xrightarrow[-LiCl]{Me_3MCl}$$

$$Bu^t_2PNHMMe_3 + \tfrac{1}{8}S_8 \longrightarrow Bu^t_2P(S)NHMMe_3 \quad (Gl.2)$$

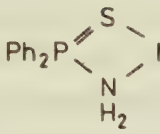
$$(M = Si, Ge, Sn)$$

$$Bu^t_2PNHMe \xrightarrow{n\text{-}C_4H_9Li} Bu^t_2PNMeLi \xrightarrow[-LiCl]{Me_2AsCl}$$

$$Bu^t_2PNMeAsMe_2 + \tfrac{1}{8}S_8 \longrightarrow Bu^t_2P(S)NMeAsMe_2 \quad (Gl.3)$$

Speziell über das Verhalten von Phosphinsäureamiden 2 gegenüber Übergangsmetallverbindungen liegen nur wenige Arbeiten vor. Nach LINDNER und EBINGER können Thiophosphinsäureamide mit Carbonylen des Mangans und Rheniums unter Eliminierung von CO sowohl als einzähnige als auch als zweizähnige Chelatliganden reagieren[11]:

$$Ph_2P(S)NH_2 + Mn(CO)_5Br \longrightarrow$$

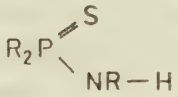


$$Mn(CO)_3Br \quad (Gl.4)$$

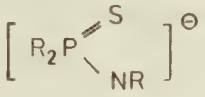
$$+ 2\,CO$$

Dabei bilden sich luftstabile monomere Komplexe, in denen die Thiophosphinsäureamide 4 als neutrale Liganden enthalten sind.

Die Frage nach der Existenz von Übergangsmetallkomplexen, in denen der negativ geladene Thiophosphinsäureamidoligand 5



4

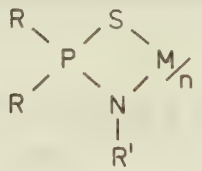


5

vorliegt, stellt sich aus mehreren Gründen:

Zum einen ist, wie bereits erwähnt, gerade aus Untersuchungen im Arbeitskreis KUCHEN hinlänglich bekannt, daß ein Wechsel der Donoratome in den Phosphinatoliganden erhebliche Auswirkungen auf die Komplexeigenschaften, wie zum Beispiel auf die Struktur und damit auf die Löslichkeit sowie auf magnetische und spektrale Eigenschaften hat.

Zum anderen bietet der Phosphinsäureamidoligand 5 im Gegensatz zu den Phosphinatoliganden die Möglichkeit, durch die Änderung des Organylrestes am Stickstoff in unmittelbarer Nähe des Koordinationszentrums sowohl sterische als auch elektronische Einflüsse wirksam zu machen und deren Auswirkungen auf die Eigenschaften der Komplexe, eventuell sogar auf deren Koordinationsgeometrie zu studieren.
Mithin können anhand der den Thiophosphinatokomplexen formal analogen THIOPHOSPHINSÄUREAMIDOKOMPLEXEN 6 ,



(R = Et
R'= Alkyl, Aryl)

6

bei denen ja lediglich ein Chalkogenatom durch die NR - Gruppierung substituiert wurde, neue Erkenntnisse über Chelatvierringe mit Metall-N,S - Chromophoren erhalten und Vergleiche zwischen beiden Komplextypen gezogen werden.

Über diesbezügliche Untersuchungen wird nunmehr berichtet.

II. Darstellung und Eigenschaften von Thiophosphinsäureamiden $Et_2P(S)NHR$

Thiophosphinsäureamide 4 entstehen bei der Reaktion von Thiophosphinsäurehalogeniden mit primären Aminen[12]. Als leicht erhältliches Ausgangsmaterial zur Darstellung der in dieser Arbeit beschriebenen Liganden 4 a-f steht das in einer anormalen GRIGNARD - Reaktion gebildete Tetraethyldiphosphandisulfid zur Verfügung, das mit Brom nach Gl. 5 zu Diethylthiophosphorylbromid umgesetzt wird[13]. Aus dem Säurebromid erhält man dann bei der Reaktion mit primären Aminen gemäß Gl. 6 die Thiophosphinsäureamide 4 a-f in hohen Ausbeuten. Das im Überschuß eingesetzte Amin dient dabei als Halogenwasserstoffakzeptor.

(Gl.5)

(Gl.6)

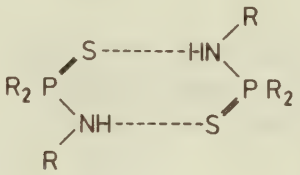
Bei den Amiden 4 a-e , von denen einige hier erstmalig beschrieben werden, handelt es sich um einigermaßen luft- und feuchtigkeitsbeständige farblose Flüssigkeiten, die im Vakuum unzersetzt destillierbar sind. Lediglich die Phenylverbindung 4 f bildet farblose Kristalle.
Einen Überblick über die physikalischen Daten, einschließlich der chemischen Verschiebungen $\delta(^{31}P)$ der Thiophosphinsäureamide 4 a-f gibt Tabelle 1.

$Et_2P(S)NHR$			Sdp. [°C/Torr]	$\delta(^{31}P)$ [ppm][a]	Lit.
R:	Me	4 a	78/0.05	74.6	8
	Et	4 b	85/0.10	72.7	-
	Pr^i	4 c	112/1.50	71.1	-
	Bu^t	4 d	99/0.03	66.8	-
	Hex^c	4 e	124/0.03	71.1	-
	Ph	4 f	91.5[b]	71.1	14

Tab. 1 Physikalische Daten der Amide $Et_2P(S)NHR$ 4 a-f
[a] 0.1 M in Toluol, [b] Schmp.

Die Amide 4 a-f sind in organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Hinweise auf eine Assoziation der Amide 4 über Wasserstoffbrückenbindungen, gemäß

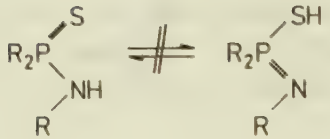


wie sie im Falle des Phenyl-substituierten Amids 4 f IR - spektroskopisch nachgewiesen wurde[14], finden sich auch in den IR - Spektren der Verbindungen 4 a-e .

Sie zeigen nämlich alle eine kräftige Absorptionsbande bei 3200 - 3300 cm^{-1}, in einem Bereich also, in dem NH - Valenzschwingungen assoziierter Verbindungen gefunden werden[15].

Im Gegensatz zu den Thiophosphinsäuren 1 c , die in Lösung gemäß einer „THION - THIOL - TAUTOMERIE" zu einem geringen Anteil auch in der THIOL - Form (b) vorliegen[16], wird für die Thiophosphinsäureamide 4 ein ähnlich gelagertes Gleichgewicht verneint[17].

(a) (b)

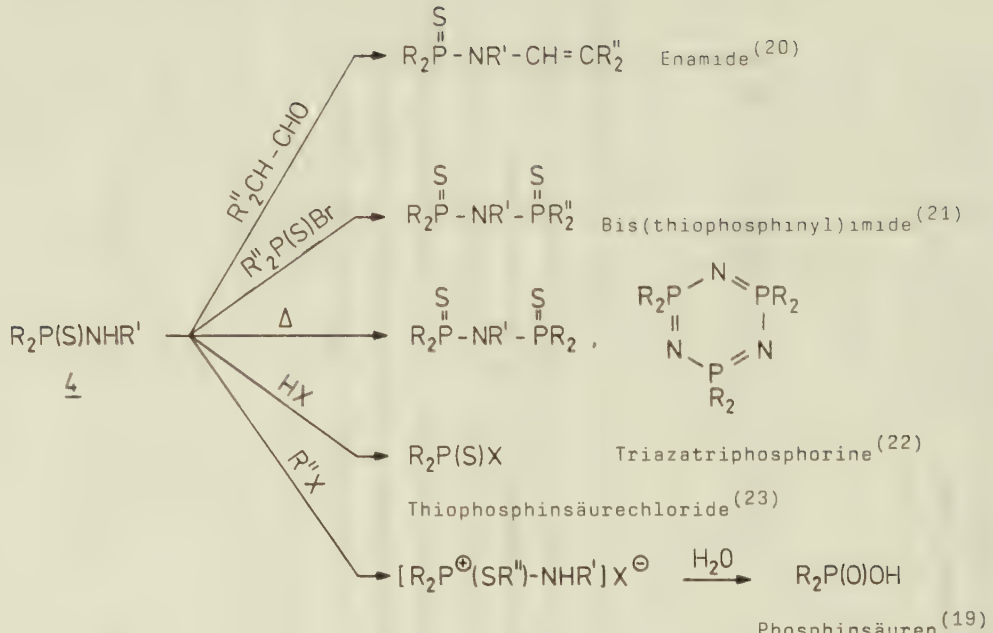


(a) (b)

Die Thioamide 4 liegen ausschließlich als NH - Tautomere (a) vor. Demzufolge fehlt auch in ihren IR - Spektren eine der SH - Valenzschwingung zuzuordnende Absorption, die sich zum Beispiel in den Spektren von Dithiophosphinsäuren 1 a und Mercaptanen in einem Bereich von 2400 bis 2600 cm^{-1} zeigt[18]. Im Einklang damit tritt in den Spektren von 4 eine kräftige Absorption bei 570 bis 580 cm^{-1} auf, die von BÖDEKER der P=S - Valenzschwingung von Thiophosphinsäureamiden 4 zugeordnet wird[19].

Wie bereits erwähnt, wurden die Verbindungen 4 in mehreren Fällen als Komplexliganden eingesetzt[8-11].

Einige weitere in der Literatur beschriebene Reaktionen gibt nachstehendes Schema 1 wieder.



Schema 1 Einige Reaktionen der Thiophosphinsäureamide 4

Darüber hinaus lassen sich die Thiophosphinsäureamide 4 mit Natriumhydrid deprotonieren[24].
In der vorliegenden Arbeit wurden die Amide 4 zur Darstellung der Komplexliganden $[Et_2P(S)NR]^-$ 5 mit n-Butyllithium in Ligroin (120 - 140 °C) gemäß Gleichung 7 umgesetzt.

$$\underset{\underline{4}}{Et_2P(S)NHR} + n\text{-}C_4H_9Li \xrightarrow[-C_4H_{10}]{} \underset{\underline{7}}{[Et_2P(S)NR]^{\ominus}Li^{\oplus}} \qquad (Gl.7)$$

Man erhält hierbei die extrem hydrolyseempfindlichen Lithiumsalze 7 als farblose feinkristalline Substanzen, die sich in aprotischen Lösungsmitteln (Ether, aromatische- und aliphatische Kohlenwasserstoffe) einigermaßen gut lösen. Unter trockenem Argon aufbewahrt, sind sie monatelang unzersetzt haltbar. Mit Wasser (Luftfeuchtigkeit !) reagieren sie spontan unter Rückbildung der ursprünglichen Amide 4 .

III. Synthese und Charakterisierung der Übergangsmetallkomplexe $[Et_2P(S)NR]M/n$ M: Ti(III), V(III), Cr(III), Co(II), Ni(II), Zn(II)

Die Nucleophilie oder LEWIS - Basizität des Stickstoffs in den Amiden $Et_2P(S)NHR$ 4 ist relativ gering[19].
Wie auch bei den Aminophosphansulfiden diskutiert[25], ist dafür die Delokalisierung des freien Elektronenpaars am Stickstoff zum Phosphor hin, über eine $p_\pi - d_\pi$ - Bindung, verantwortlich zu machen.
Infolgedessen reagieren die Thioamide 4 nur mit starken LEWIS - Säuren, wie zum Beispiel Aluminiumorganylen, zu Komplexverbindungen[8,9].
Dies erklärt auch, warum sie im Gegensatz zu den Phosphinsäuren $R_2P(X)YH$ (X,Y = S,O) mit Metallhalogeniden nicht unmittelbar Komplexe des Typs 6 bilden.
Hierzu ist es erforderlich, zunächst die Nucleophilie des Stickstoffs zu erhöhen. Dies kann durch Deprotonierung zum Anion 5 erfolgen. Wie vorstehend erwähnt, setzt man dazu die Thioamide 4 mit n-Butyllithium zu den Lithiumsalzen 7 um (Gl. 7), die man dann nach Gl. 8 entweder in reiner Form, oder bequemer in situ, mit wasserfreien Metallhalogeniden reagieren läßt.

$$n\,[Et_2P(S)NR]^{\ominus}Li^{\oplus} \;+\; MX_n \xrightarrow[-n\,LiX]{} [Et_2P(S)NR]_nM \qquad (Gl.8)$$

7 → 6

Dazu erwärmt man die Suspension der Metallhalogenide mit 7 in Ligroin oder Toluol unter Rückfluß. Je nach Löslichkeit von 7 , und diese hängt von der Art des Substituenten R am Stickstoff ab, ist die Umsetzung nach 2 bis 8 h beendet. Man erhält überwiegend intensiv gefärbte Lösungen, aus denen nach Abfiltrieren des Lithiumhalogenids beim Abkühlen die Komplexe 6 in guter Ausbeute ausfallen.

Bei der Darstellung der Chrom(III)-komplexe 6 d-f ist es wegen der extremen Reaktionsträgheit des wasserfreien $CrCl_3$ erforderlich, als Metallkomponente das Tetrahydrofuranat $CrCl_3(THF)_3$ [26] einzusetzen. Dieses löst sich, wenn auch spärlich in Tetrahydrofuran, das daher zweckmäßigerweise auch als Lösungsmittel verwendet wird.

Eine Variante zur Darstellung von 6 besteht darin, daß man die freien Amide 4 mit Metallalkylen umsetzt. Nach diesem Verfahren erhält man die Zink(II)-verbindung 6 p (Gl. 9).

$$2\,Et_2P(S)NHMe \;+\; Et_2Zn \xrightarrow[-C_2H_6]{} [Et_2P(S)NMe]_2Zn \qquad (Gl.9)$$

4a → 6p

Eine Übersicht über die in dieser Arbeit erstmalig beschriebenen Komplexe 6 gibt Tabelle 2.

Tab. 2 Daten zu Synthese und Eigenschaften der Komplexe 6

$[Et_2P(S)NR]_nM$			Ausb. [%]	Farbe	Schmp. [°C] (a)	μ_{eff} [B.M./K]
M/n:	R:					
Ti(III)	Bu^t	6a	71	smaragdgrün	178-180	1.71/298
	Hex^c	6b	30	smaragdgrün	180-182	1.66/298
V(III)	Me	6c	43	dunkelblau	126-127	2.82/292
Cr(III)	Me	6d	76	tiefviolett	112-114	3.81/294
	Bu^t	6e	61	violett	125-127	3.85/295
	Ph	6f	65	violett	103-105	3.73/296
Co(II)	Me	6g	47	dunkelgrün	126-127	4.29/292
	Et	6h	49	grün	100-101	4.48/298
	Bu^t	6i	46	blaßrosa	92- 94	3.10/295
Ni(II)	Me	6j	74	rot	94- 96	3.24/295
	Et	6k	56	olivgrün	70- 72	-(b)
	Pr^i	6l	52	grün	44- 45	1.78/295
	Bu^t	6m	70	violett	79- 81	3.31/296
	Hex^c	6n	48	blauviolett	136-138	3.14/298
	Ph	6o	41	braunrot	159-160	diamagnet.
Zn(II)	Me	6p	75	farblos	158-160	diamagnet.

(a) alle unter Zersetzung, (b) extrem hydrolysabel

Wie die Lithiumsalze 7 sind auch die Verbindungen 6 extrem hydrolyseempfindlich.
Die Titan(III)- und Vanadin(III)-komplexe 6 a,b und 6 c sind darüber hinaus auch noch sauerstoffempfindlich.
Unter Argon lassen sie sich jedoch längere Zeit ohne merkliche Veränderung aufbewahren.
Sämtliche Komplexe 6 schmelzen unter Zersetzung, erkennbar an der oberhalb des Schmelzpunktes auftretenden starken Verfärbung.
In Benzol, Toluol oder Ligroin sind sie alle gut löslich.

IV. Eingehendere Untersuchungen der Komplexe

1. Magnetische Messungen am Festkörper

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der Thiophosphinsäureamidokomplexe 6 im kristallinen Zustand wurden Suszeptibilitätsmessungen, vorwiegend nach der FARADAY - Methode[27], durchgeführt. Lediglich im Falle diamagnetischer Verbindungen wurde die GOUY - Methode[27] angewandt.
Die Ergebnisse der magnetischen Messungen zeigt Tabelle 2. Demnach sind die Verbindungen 6 mit Ausnahme des Zink(II)-komplexes 6 p und bemerkenswerterweise auch des Nickel(II)-komplexes 6 o sämtlich paramagnetisch.
Wie sich unter Bezugnahme auf Tab. 3 ergibt, entsprechen die magnetischen Momente μ_{eff} der Titan(III)-komplexe 6 a und 6 b , des Vanadin(III)-komplexes 6 c sowie der Chrom(III)-komplexe 6 d-f in etwa dem „SPIN-ONLY" - Wert, wie er für reinen Spinmagnetismus zu erwarten ist.
Die Metall(III)-komplexe 6 a-f weisen damit ein magnetisch normales Verhalten auf, wie man es von oktaedrischen* Komplexen dieser Ionen kennt[28].

---

* Die Bezeichnung oktaedrisch, wie auch tetraedrisch und planar - quadratisch wird im folgenden auch auf die symmetrieerniedrigten Komplexe 6 mit der Koordinationszahl 6 beziehungsweise 4 angewandt.

Ion	Anzahl d- Elektronen		magnetische Momente μ_{eff} [B.M.]		Struktur
	gesamt	ungepaart	„SPIN-ONLY"	experimentell	
Ti^{3+}	1	1	1.73	1.7-1.8	oktaedrisch
V^{3+}	2	2	2.83	2.8-2.9	oktaedrisch
Cr^{3+}	3	3	3.87	3.7-3.9	oktaedrisch
Co^{2+}	7	3	3.87	4.4-4.8	tetraedrisch
		3	3.87	4.7-5.2	oktaedrisch
		1	1.73	2.1-2.9	planar
Ni^{2+}	8	2	2.83	3.0-4.1	tetraedrisch
		2	2.83	2.9-3.4	oktaedrisch
		2	2.83	3.2-3.4	pentakoordin.
		0	-	-	planar

Tab. 3 Übersicht über die magnetischen Momente μ_{eff} und Strukturen von Übergangsmetallkomplexen[28,29,30,31,32]

Man darf daher annehmen, und diese Annahme wird durch die Ergebnisse elektronenspektroskopischer Untersuchungen noch erhärtet, daß es sich bei den Komplexen 6 a-f um oktaedrische Komplexe handelt.

Im Falle der Metall(II)-komplexe 6 g-p sind die Aussagen über deren Koordinationsgeometrie nicht so eindeutig zu machen.

So zeigen die Cobalt(II)-komplexe 6 g und 6 h magnetische Momente von 4.29 B.M. bzw. 4.48 B.M.. Sowohl bei tetraedrischen als auch bei oktaedrischen Komplexen des Cobalt(II) findet man allgemein magnetische Momente, die erheblich über dem „SPIN-ONLY" - Wert liegen, wobei im Falle der tetraedrischen Komplexe der Bahnmomentbeitrag für gewöhnlich deutlich geringer ist, als bei tetraedrischen (vgl. Tab. 3).

Die vergleichsweise niedrigen magnetischen Momente der Komplexe 6 g und 6 h sprechen daher eher für eine tetraedrische Mikrosymmetrie dieser Verbindungen.

Auffällig ist das niedrige magnetische Moment von 3.10 B.M. des Komplexes 6 i , welches deutlich unter dem „SPIN-ONLY" - Wert von 3.87 B.M. für drei ungepaarte Elektronen liegt. Derart niedrige Momente wurden bisher nur bei solchen Cobalt(II)-komplexen beobachtet, für die eine planare Struktur röntgenographisch ermittelt wurde[32].

Entsprechend der für diese Komplexe aufgrund einer einfachen Kristallfeldaufspaltung diskutierten energetischen Reihenfolge und Besetzung der Orbitale:

$$d_{z^2}^{2},\quad (d_{xz},\ d_{yz})^{4},\quad d_{xy}^{1},\quad d_{x^2-y^2}^{0}$$

resultieren die magnetischen Momente aus einem einzigen ungepaarten Elektron[32]. Die für planare Cobalt(II)-komplexe berichteten μ_{eff} - Werte liegen jedoch erheblich über dem „SPIN-ONLY" - Wert für ein ungepaartes Elektron und weisen damit auf einen Bahnmomentbeitrag hin[29].
Interessant ist in diesem Zusammenhang der auffällige Farbunterschied zwischen 6 g und 6 h einerseits und 6 i andererseits. Die beiden ersteren sind intensiv grün gefärbt, 6 i jedoch blaßrosa, eine Farbe, die auch der wahrscheinlich planare Komplex $[Co(en)_2](AgI_2)_2$ aufweist[33].
Auf die Koordinationsgeometrie, wie sie sich aus den Elektronenspektren der Cobalt(II)-komplexe 6 g-i ergibt, wird in Kap. IV.3.4 näher eingegangen.

Bei den Nickel(II)-komplexen 6 j-o zeigt sich ebenfalls je nach Substituent R am Stickstoff ein unterschiedliches magnetisches Verhalten.

Während der Phenyl-substituierte Nickel(II)-komplex 6 o diamagnetisch und damit im Festkörper einwandfrei planar ist, wurden für die Verbindungen 6 j , 6 m und 6 n magnetische Momente gefunden, die sowohl für eine oktaedrische als auch tetraedrische Struktur dieser Verbindungen sprechen.

Selbst pentakoordinierte Komplexe sind nicht auszuschließen.

Aufgrund des magnetischen Verhaltens der kristallinen Verbindungen kann also bei letzteren nicht ohne weiteres auf deren Koordinationsgeometrie geschlossen werden.

Auch im Falle des Isopropyl-substituierten Nickel(II)-komplexes 6 l , dessen magnetisches Moment μ_{eff} = 1.78 B.M. deutlich unterhalb des „SPIN-ONLY" - Werts für zwei ungepaarte Elektronen liegt, kann eine eindeutige Aussage bezüglich der Struktur nicht gemacht werden. Möglicherweise handelt es sich bei diesem Komplex 6 l im festen Zustand um ein Gemisch aus planarer und tetraedrischer Species.

Ein derartiges Gemisch zweier Strukturisomerer in der gleichen kristallinen Substanz wurde auch im Falle des Nickel(II)-komplexes $Ni[(C_6H_5CH_2)(C_6H_5)_2P]_2Br_2$ beschrieben[34].

An den Nickel(II)-komplexen 6 m und 6 n wurden außerdem die Suszeptibilitäten in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen, um die Gültigkeit des CURIESCHEN Gesetzes

$$\chi_M^{korr} = \frac{C}{T} \qquad \text{(Gl. 10)}$$

für diese beiden paramagnetischen Verbindungen zu überprüfen.
Die Meßergebnisse, sowie die nach

$$\mu_{eff} = 2.84 \left(\chi_M^{korr} \cdot T \right)^{1/2} \qquad \text{(Gl. 11)}$$

berechneten magnetischen Momente μ_{eff} sind in nachfolgender Tab. 4 aufgeführt, in Abb. 1 ist die Temperaturabhängigkeit der reziproken Suszeptibilität wiedergegeben.

Wie Abb. 1 zeigt, folgt das magnetische Verhalten beider Substanzen nicht dem CURIESCHEN Gesetz. In diesen Fällen läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität durch das Gesetz von CURIE-WEISS beschreiben:

$$\chi_M^{korr} = \frac{C}{T - \Theta} \qquad \text{(Gl. 12)}$$

Mit WEISSCHEN Konstanten Θ von - 6 K bei 6 m und - 8 K bei 6 n fällt die Abweichung vom CURIESCHEN Verhalten hier allerdings relativ geringfügig aus.

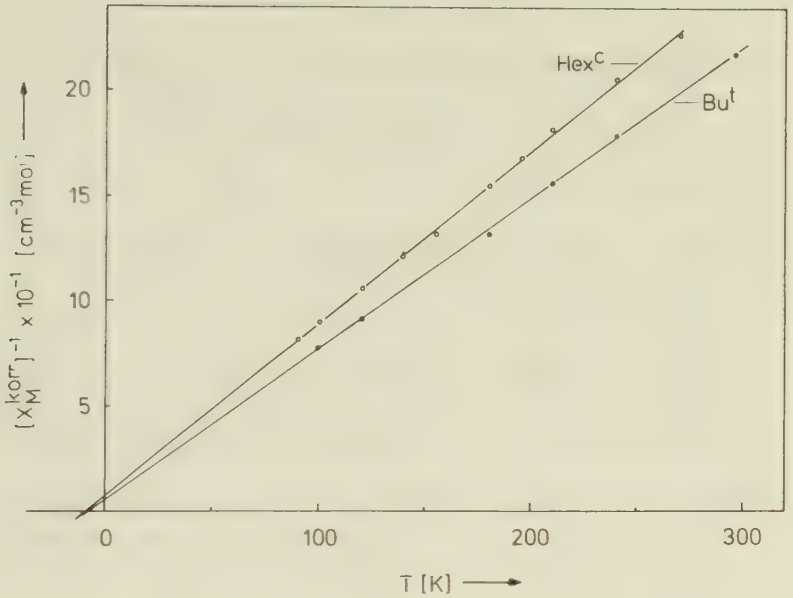


Abb. 1 Temperaturabhängigkeit der reziproken Suszeptibilität $1/\chi_M^{korr}$ von $[Et_2P(S)NBu^t]_2$ Ni 6 m und $[Et_2P(S)NHex^c]_2$ Ni 6 n

Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, ändern sich auch die magnetischen Momente im untersuchten Temperaturbereich kaum, ein Verhalten, daß im Falle symmetrieerniedrigter tetraedrischer Nickel(II)-komplexe wie z.B. $Ni(Ph_3P)_2Br_2$ bereits beobachtet wurde[35].

T [K]	$\chi_M^{korr} \times 10^3$ [$cm^3\ mol^{-1}$]		μ_{eff} [B.M.]	
	(a)	(b)	(a)	(b)
298	-	4.10	-	3.14
296	4.58	-	3.31	-
270	-	4.41	-	3.10
240	5.59	4.85	3.29	3.06
210	6.42	5.50	3.30	3.05
195	-	5.97	-	3.06
180	7.57	6.44	3.32	3.06
155	-	7.56	-	3.07
140	-	8.24	-	3.05
120	11.02	9.47	3.27	3.03
100	12.84	11.10	3.22	2.99
90	-	12.06	-	2.98

Tab. 4 Molsuszeptibilität χ_M^{korr} und magnetisches Moment μ_{eff} von $[Et_2P(S)NBu^t]_2$ Ni 6 m (a) und $[Et_2P(S)NHex^c]_2$ Ni 6 n (b) in Abhängigkeit von der Temperatur

2. Assoziationsverhalten in Lösung

Frühere Untersuchungen über die Eigenschaften von Phosphinatokomplexen $[R_2P(X)Y]M/n$ (X,Y = S,O) haben gezeigt, daß die tetraedrischen Zink(II)- und Cadmium(II)-komplexe dieser Reihe in Lösung konzentrationsabhängig assoziiert vorliegen. KUCHEN und HERTEL diskutierten einen Zusammenhang zwischen mittlerem Assoziationsgrad $\bar{P}$ der Komplexe und der Art des Metallions sowie der Chalkogenatome und damit der Spannung im Chelat - Vierring[1,6].

Im Falle der Thiophosphinsäureamidokomplexe 6 war nun zu erwarten, daß aufgrund des kleinen Stickstoffatoms die Ringspannung im Chelatring deutlich größer ist als bei den Dithiophosphinatokomplexen $[R_2P(S)S]M/n$.

Demzufolge sollten die Verbindungen 6 auch die größere Tendenz zur Assoziation aufweisen.

Da die Kovalenzradien von Stickstoff- und Sauerstoffatom in etwa gleich groß sind, sollte das Assoziationsverhalten der Komplexe 6 am ehesten dem der Monothiophosphinatokomplexe $[R_2P(S)O]M/n$ entsprechen.

Die Ergebnisse kryoskopischer Molmassenbestimmungen in Benzol bestätigen dies jedoch nicht (Tab. 5).

Tab. 5 Kryoskopisch in Benzol ermittelte scheinbare Zahlenmittelmolmassen $\bar{M}$ und mittlere Assoziationsgrade $\bar{P}$ verschiedener Komplexe 6 der Zusammensetzung ML_2 (c: Konzentration der Lösung, bezogen auf das Formelgewicht des Monomeren)

Verbindung		c[mol/l]	$\bar{M}$	$\bar{P}$
$[Et_2P(S)NMe]_2$ Co	6 g	0.031	757	2.11
		0.059	776	2.16
		0.069	747	2.08
		0.091	678	1.89
		0.115	674	1.88
		0.140	682	1.90
$[Et_2P(S)NEt]_2$ Co	6 h	0.072	397	1.02
		0.081	452	1.17
		0.104	528	1.36
		0.118	461	1.19
		0.132	543	1.40
		0.161	508	1.31
$[Et_2P(S)NBu^t]_2$ Co	6 i	0.045	481	1.10
		0.054	539	1.21
$[Et_2P(S)NMe]_2$ Ni	6 j	0.030	352	0.98
		0.052	418	1.16
		0.082	679	1.89
		0.101	882	2.46
		0.120	1000	2.79
		0.165	1346	3.75

Verbindung		c[mol/l]	$\bar{M}$	$\bar{P}$
$[Et_2P(S)NPr^i]_2$ Ni	6 l	0.048	372	0.90
		0.077	388	0.93
		0.109	380	0.92
		0.185	398	0.96
$[Et_2P(S)NBu^t]_2$ Ni	6 m	0.044	427	0.96
		0.051	419	0.94
		0.098	441	1.00
		0.114	429	0.97
		0.147	454	1.03
$[Et_2P(S)NHex^c]_2$ Ni	6 n	0.088	479	0.97 *
$[Et_2P(S)NPh]_2$ Ni	6 o	0.042	509	1.05 *
$[Et_2P(S)NMe]_2$ Zn	6 p	0.048	596	1.63
		0.091	656	1.79
		0.110	621	1.70
		0.122	682	1.86
		0.138	649	1.77

* Aufgrund eingeschränkter Löslichkeit von 6 n und 6 o konnte eine Konzentrationsreihe nicht untersucht werden.

Wie aus der Tabelle 5 hervorgeht, hängt das Assoziationsverhalten der Thiophosphinsäureamidokomplexe 6 mit der Zusammensetzung ML_2 offensichtlich vom Substituenten R am Stickstoff ab.
Die Nickel(II)-komplexe 6 l-o und der Cobalt(II)-komplex 6 i mit sperrigen Substituenten wie Tert.-butyl, Cyclohexyl, Phenyl, aber auch noch Isopropyl, liegen monomer vor.
Der Cobalt(II)-komplex 6 h (R = Ethyl) hingegen ist konzentrationsabhängig assoziiert, entsprechend einem mittleren Assoziationsgrad $\bar{P}$ von 1 - 1.4 .
Bei den Komplexen 6 mit R = Methyl ist eine deutlich gesteigerte Assoziationstendenz zu beobachten:
Während der Zink(II)-komplex 6 p mittlere Assoziationsgrade $\bar{P}$ von 1.6 - 1.9 aufweist und der entsprechende Nickel(II)-komplex 6 j noch wesentlich höher assoziiert ist, liegt der Cobalt(II)-komplex 6 g praktisch nur als Dimeres vor.

Nimmt man an, daß die Assoziation der Komplexe 6 g , 6 h und 6 p wie bei den tetraedrischen Zink(II)-dithiophosphinatokomplexen über Ligandenbrücken erfolgt[3], so sollten ebenfalls achtgliedrige gewellte Ringsysteme resultieren. Eine der möglichen Strukturen ist die in Abb. 2 dargestellte Wannen-Sessel-Konformation, die auch im Falle des dimeren Komplexes $[(CH_3)_2GaOOP(CH_3)_2]_2$ als wahrscheinlich angenommen wird[36].

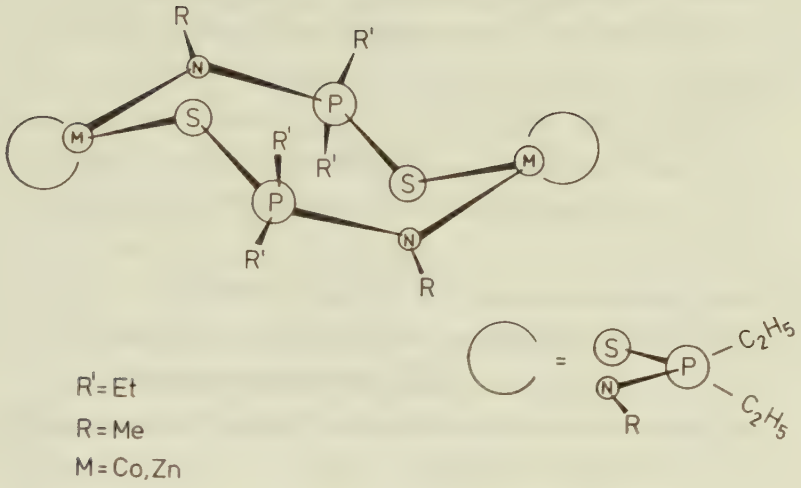


Abb. 2 Strukturvorschlag für dimere Thiophosphinsäureamidokomplexe 6 der Zusammensetzung $[ML_2]_2$

Modellbetrachtungen zeigen, daß es im Falle sperriger Substituenten R zu einer erheblichen sterischen Wechselwirkung zwischen R am Chelatstickstoff und den Ethylgruppen des Brückenphosphors kommt, infolgedessen die Assoziation entweder herabgesetzt oder vollständig unterdrückt wird. Innerhalb der Chelatringe ist die Wechselwirkung zwischen R und Ethylgruppe jedenfalls deutlich geringer.

In diesem Verhalten der Komplexe 6 offenbart sich ein Wechselspiel zweier entgegengesetzt gerichteter Tendenzen, nämlich:

1. Assoziation über Ligandenbrücken
   zur Verringerung der Ringspannung in den Chelaten.

2. Aufrechterhaltung der Monomerenstruktur,
   die nur Chelatringe beinhaltet, zur Vermeidung
   sterischer Wechselwirkungen zwischen den Ethyl-
   gruppen des Brückenphosphors und den Substituenten R
   des Chelatstickstoffs.

Letztere Tendenz überwiegt offensichtlich bei sperrigen Substituenten R.

Im Gegensatz zu den Verbindungen der Zusammensetzung ML_2 liegen die Komplexe ML_3 6 a-f in Lösung ausschließlich monomer vor (vgl. hierzu die Daten im experimentellen Teil).

3. Elektronenspektren und Ligandenfeldparameter

Auf der Basis der Ligandenfeldtheorie lassen sich mit Hilfe der Elektronenspektren und der magnetischen Eigenschaften von Komplexverbindungen Aussagen über deren Koordinationsgeometrie treffen[28,37].

Zur Bestimmung von Ligandenfeldparametern sind die Absorptionsspektren von Metall(III)-komplexen mit oktaedrischer Symmetrie, wie zum Beispiel die Spektren von Titan(III)-, Vanadin(III)- und Chrom(III)-komplexen, besonders geeignet.

Allerdings wird im Falle der Thiophosphinsäureamidokomplexe 6 die Ermittlung der Ligandenfeldparameter dadurch erschwert, daß es sich bei den Liganden 5 um Chelatbildner mit unterschiedlichen Donoratomen handelt.

Hierdurch kommt es zu einer erheblichen Symmetrieerniedrigung, die sich in einer zusätzlichen Termaufspaltung und damit in einer Bandenaufspaltung bemerkbar machen kann[28].

Im Falle oktaedrischer Komplexe erniedrigt sich die Symmetrie des Moleküls von $[O_h]$ über $[D_3]$ nach $[C_3]$ bzw. $[C_1]$, je nachdem, ob eine faciale oder meridionale Anordnung der drei Schwefel- bzw. Stickstoffatome vorliegt (Abb. 3). Hinzu kommt, wenn auch zunächst für die Elektronenspektren ohne Belang, die Möglichkeit einer optischen Isomerie mit Δ und Λ - Form.

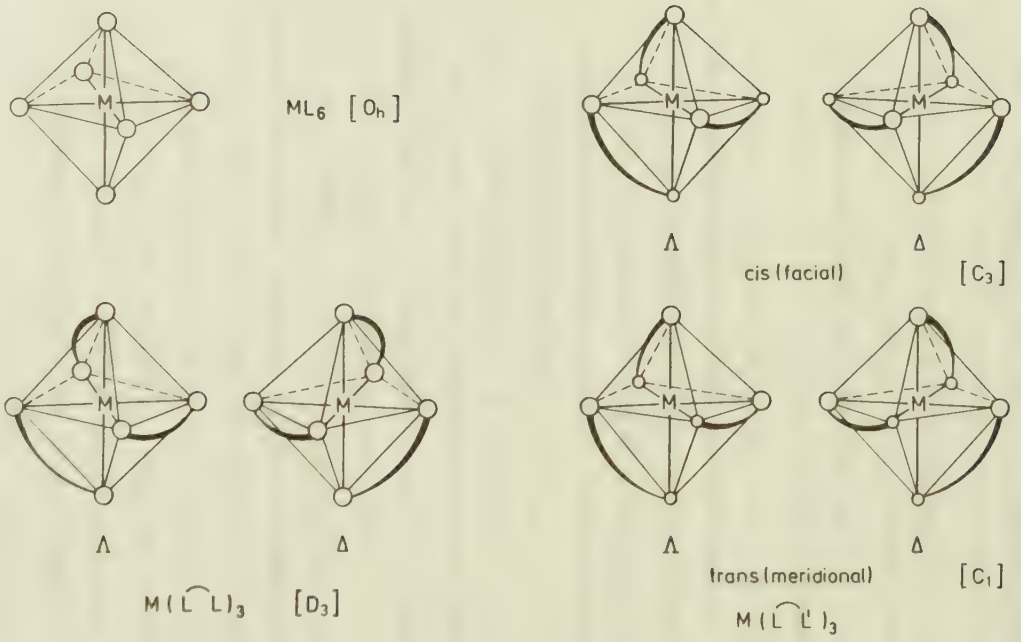


Abb. 3 Geometrische- und optische Isomere oktaedrischer Komplexe: ML_6, $M(L\text{-}L)_3$ und $M(L\text{-}L')_3$, Symmetrie in Klammern

KUCHEN et al. haben im Falle der Dithiophosphinatochelate $[R_2P(S)S]$ M/n des Chrom(III) und Vanadin(III) gezeigt, daß sich deren Elektronenspektren, ungeachtet der Symmetrie $[D_3]$, in einer ersten Näherung auf der Grundlage einer oktaedrischen Koordinationsgeometrie (Symmetrie des Chromophors MS_6 : $[O_h]$) zufriedenstellend interpretieren lassen[38,39,40].

Die Symmetrieerniedrigung von $[O_h]$ nach $[D_3]$ führt nämlich lediglich zu einer Verbreiterung der Banden, wobei im Falle der Chrom(III)-komplexe das Auftreten von schwachen Schultern an den Flanken der Banden auf Interkombinationsübergänge zurückgeführt wird, und nicht, wie von anderen Autoren behauptet, auf eine zusätzliche Termaufspaltung als Folge der Symmetrieerniedrigung[41].

Auch bei weiterer Symmetrieerniedrigung nach $[C_3]$ bzw. $[C_1]$, wie dies für die Selenothiophosphinatochelate $[R_2P(S)Se]$ M/n zutrifft, ändert sich das Spektrenbild nur unwesentlich, wenn man von einer generellen Verschiebung der Bandenlagen nach größeren Wellenlängen absieht.

Ob auch im Falle der Thiophosphinsäureamidokomplexe 6 des Titan(III), Vanadin(III) und Chrom(III) die Interpretation der Spektren auf der Basis einer $[O_h]$ - Symmetrie möglich ist, wird im folgenden diskutiert.

3.1 Titan(III)-thiophosphinsäureamidokomplexe

Ein besonders einfaches Elektronenspektrum sollten Titan(III)-komplexe zeigen, handelt es sich doch hierbei um ein d^1 - Ion, dessen Grundzustand ^2D (feldfreies Ion) unter dem Einfluß eines oktaedrischen Ligandenfelds in die beiden Zustände $^2T_{2g}$ und ^2E_g aufgespalten wird[28,42].
Im Spektrum wäre demnach nur ein Übergang zu erwarten.

Die Absorptionsspektren der Titan(III)-thiophosphinsäure-amidokomplexe 6 a und 6 b weisen jedoch zwei um ca. 3500 cm^{-1} beziehungsweise 5500 cm^{-1} von einander getrennte Banden auf (Abb. 4). Eine weitere Absorption zeigt sich im langwelligen Bereich (Tab. 6).

Bande	Bu^t 6 a		Hex^c 6 b	
$\tilde{\nu}_1$	5300	(11)	6500	(12)
$\tilde{\nu}_2$	11350	(13)	11500	(10)
$\tilde{\nu}_3$	14900	(30)	16800	(28)

Tab. 6 Lage der Absorptionsmaxima $\tilde{\nu}[cm^{-1}]$ in den Elektronenspektren der Titan(III)-komplexe 6 a und 6 b , Extinktionskoeffizienten ε $[l\ mol^{-1}\ cm^{-1}]$ in Klammern

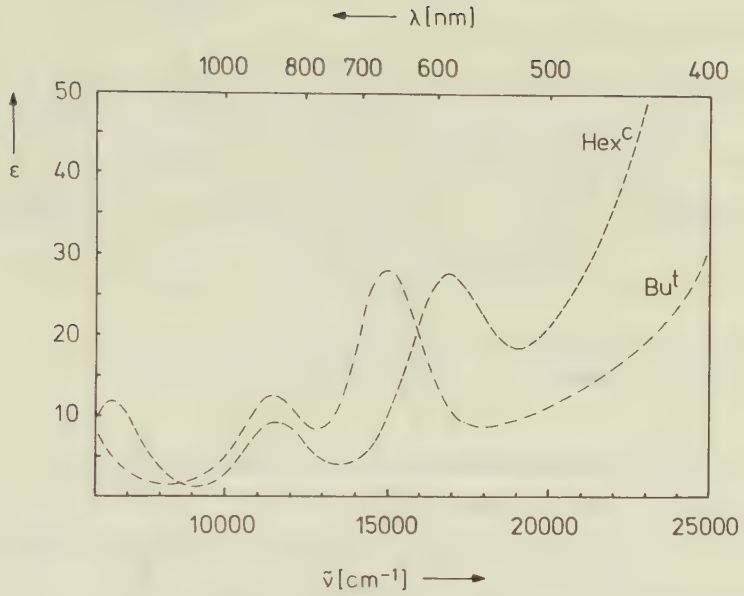


Abb. 4 Elektronenspektren der Komplexe $[Et_2P(S)NR]_3$ Ti in Toluol, R = Bu^t 6 a , R = Hex^c 6 b

Dieser Befund läßt darauf schließen, daß bei den Komplexen 6 a und 6 b die Symmetrieerniedrigung zu einer Aufspaltung bahnentarteter Energiezustände führt.

Die beiden Banden im Bereich 11000 - 17000 cm^{-1} können nun mit einer facialen Struktur für die Komplexe 6 a und 6 b in Zusammenhang gebracht werden.
Diese faciale Anordnung der Donoratome N und S führt zwar zu einer Symmetrie $[C_3]$ für das Gesamtmolekül (Abb. 3), die Punktsymmetrie des reinen Chromophors TiN_3S_3 ist jedoch $[C_{3v}]$ und diese kann im Rahmen des „holoedrized symmetry" - Konzepts als $[O_h]$ - Symmetrie betrachtet werden[43].
Bei Titan(III)-komplexen mit oktaedrischer Symmetrie ist die Aufspaltung der Ti(III) - Bande bekannt[42].
Sie wird einer JAHN-TELLER - Verzerrung zugeschrieben.

Für das Auftreten der Banden im IR - Bereich scheint eine niedersymmetrische Feldkomponente verantwortlich zu sein, wie sie bei einer meridionalen Anordnung der Donoratome und damit einer $[D_{2h}]$- Symmetrie des Ligandenfelds (nach „holoedrized symmetry") vorliegt.

Da die Konfigurationen der Titan(III)-komplexe 6 a und 6 b nicht bekannt sind und damit auch ihre Symmetrie nicht gesichert ist, kann eine eindeutige Zuordnung der beobachteten Banden zu entsprechenden Übergängen nicht erfolgen.

3.2 Tris[P,P-diethylthiophosphinsäure-N-methylamido]-vanadin(III)

Zur Interpretation des Elektronenspektrums des Vanadin(III)-komplexes 6 c wird in einer ersten Näherung von einer oktaedrischen Anordnung der Donoratome ausgegangen.
Das Termschema für das Vanadin(III) in einem oktaedrischen Ligandenfeld ist in Abbildung 5 wiedergegeben.

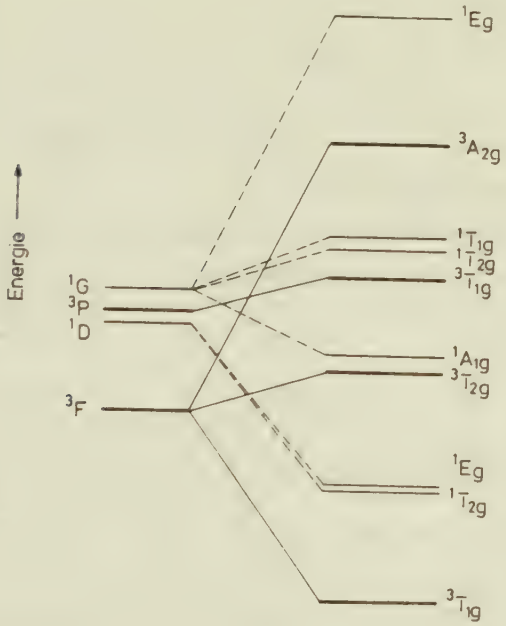


Abb. 5 Termschema (Ausschnitt) für ein d^2 - Ion in einem oktaedrischen Ligandenfeld[30]

Die in Abbildung 5 dargestellte Aufspaltung der Triplett - Terme ^3F und ^3P des feldfreien Vanadin(III)-Ions in einem oktaedrischen Ligandenfeld führt zu folgenden spinerlaubten Übergängen:

$$\nu_1 = {}^3T_{1g} \longrightarrow {}^3T_{2g} \ (F)$$

$$\nu_2 = {}^3T_{1g} \longrightarrow {}^3T_{1g} \ (P)$$

$$\nu_3 = {}^3T_{1g} \longrightarrow {}^3A_{2g} \ (F)$$

Im Elektronenspektrum des Vanadin(III)-thiophosphinsäureamidokomplexes 6 c (Abb. 6) treten zwei Banden auf, die nach ihrer Lage den beiden ersten spinerlaubten Übergängen zugeordnet werden können (Tab. 7).

$[Et_2P(S)NMe]_3$ V 6 c		$[Et_2P(S)S]_3$ V*		Zuordnung
11940	(119)	12100	(58)	$^3T_{1g} \longrightarrow {}^3T_{2g}$ (F)
17160	(132)	17200	(150)	$^3T_{1g} \longrightarrow {}^3T_{1g}$ (P)
21080	(92)	CT		

Tab. 7 Lage der Absorptionsmaxima $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] im Elektronenspektrum von 6 c , Extinktionskoeffizienten ε [$l\ mol^{-1}\ cm^{-1}$] in Klammern, *zum Vergleich herangezogene Daten des Dithiophosphinatokomplexes $[Et_2P(S)S]_3$ V (38)

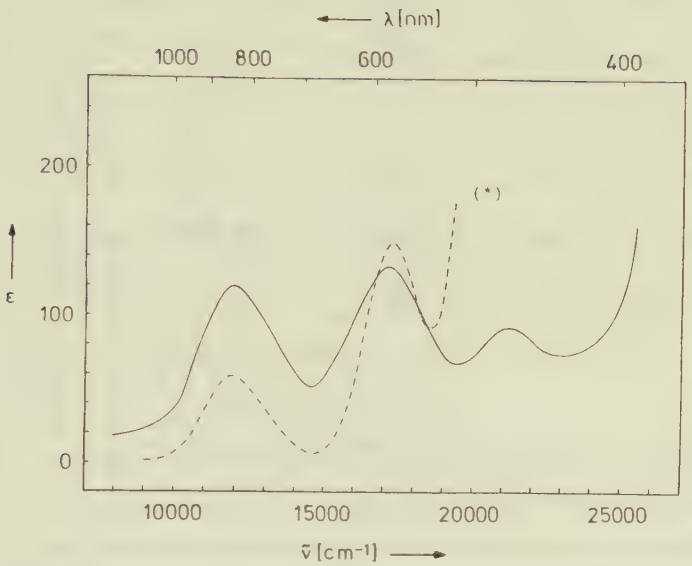


Abb. 6 Elektronenspektrum von $[Et_2P(S)NMe]_3$ V 6 c in Toluol, *zum Vergleich herangezogenes Spektrum von $[Et_2P(S)S]_3$ V

Die Zuordnung der Banden bei 11940 cm^{-1} und 17160 cm^{-1} zu den beiden ersten spinerlaubten Übergängen ν_1 und ν_2 ermöglicht es, die Ligandenfeldparameter Δ und B mit Hilfe

der für diese Übergänge angegebenen Energien[42]

$$\nu_1 = 5\,Dq - 7.5\,B + 1/2\,(225\,B^2 + 100\,Dq^2 + 180\,DqB)^{1/2}$$

$$\nu_2 = (225\,B^2 + 100\,Dq^2 + 180\,DqB)^{1/2}$$

zu berechnen:

$$\Delta = \nu_1 - 1/2\,\nu_2 + 1/2\,(\nu_2^2 + \nu_1\nu_2 - \nu_1^2)^{1/2} \qquad (Gl.\ 13)$$

$$B = 1/30\,\nu_2 - 1/15\,\nu_1 + 1/30\,(\nu_2^2 + \nu_1\nu_2 - \nu_1^2)^{1/2} \qquad (Gl.\ 14)$$

Die nach Gl. 13 beziehungsweise Gl. 14 berechneten Ligandenfeldparameter Δ und B sind zusammen mit entsprechenden Vergleichsdaten verschiedener Dithiophosphinatokomplexe in Tabelle 8 aufgeführt.

Die Δ - und B - Werte der Dithiophosphinatokomplexe sind denen von 6 c sehr ähnlich, so daß der Thiophosphinsäureamidoligand $[Et_2P(S)NMe]^-$ ebenfalls als schwacher Ligand hinsichtlich seiner Stellung in der spektrochemischen Reihe zu betrachten ist.

Der niedrige β - Wert zeigt eine beträchtliche Kovalenz der Metall - Ligand - Bindung an.

Verbindung	Δ [cm^{-1}]	B [cm^{-1}]	$\beta = B/B_0$
$[Et_2P(S)NMe]_3$ V 6 c	12800	406	0.47
$[Et_2P(S)S]_3$ V *	13000	400	0.46
$[Ph_2P(S)S]_3$ V *	13200	395	0.46
$[(CF_3)_2P(S)S]_3$ V *	12810	401	0.47

Tab. 8 Ligandenfeldparameter Δ, B und β (B_0 = 860 cm^{-1} [46]) von $[Et_2P(S)NMe]_3$ V 6 c ,
*zum Vergleich herangezogene Daten verschiedener Dithiophosphinatovanadin(III)-komplexe [38,44,45]

Interessanterweise zeigt sich im Spektrum von 6 c (Abb. 6) im Gegensatz zu den Spektren der Dithiophosphinatokomplexe eine weitere Absorption bei 21080 cm^{-1}.
Diese könnte zunächst mit dem dritten spinerlaubten Übergang ν_3 in Zusammenhang gebracht werden. Berechnet man jedoch die Lage dieses Übergangs mit Hilfe der ermittelten Ligandenfeld-parameter Δ = 12800 cm^{-1} und B = 406 cm^{-1} sowie der für diesen Übergang angegebenen Energiegleichung [42]

$$\nu_3 = 15\,Dq - 7.5\,B + 1/2\,(225\,B^2 + 100\,Dq^2 + 180\,DqB)^{1/2},$$

so sollte dieser bei ca. 24700 cm^{-1} liegen, das heißt nach Lage der beiden ersten spinerlaubten Übergänge ν_1 und ν_2 in einem Bereich, der durch eine CHARGE-TRANSFER - Bande der Beobachtung entzogen ist.
Es stellte sich deshalb die Frage, ob diese Bande $\tilde{\nu}_3$ nicht eher einem spinverbotenen Übergang zuzuordnen ist.
Aus dem TANABE-SUGANO - Diagramm für oktaedrische d^2 - Komplexe[46] geht nämlich hervor, daß ein spinverbotener Übergang

$$^3T_{1g} \longrightarrow {}^1T_{1g}$$

zwischen zweitem und drittem spinerlaubten Übergang den Anlaß zu dieser Bande bei 21080 cm^{-1} geben könnte.
Für diesen Sachverhalt spricht auch das Ergebnis einer graphischen Auswertung des TANABE-SUGANO - Diagramms (Abb. 7). Bildet man nämlich das Verhältnis der den Übergängen aus dem Elektronenspektrum zugeordneten Absorptionsbanden:

$$\frac{\tilde{\nu}_2}{\tilde{\nu}_1} = \frac{^3T_{1g} \longrightarrow {}^3T_{1g}(P)}{^3T_{1g} \longrightarrow {}^3T_{2g}(F)} = \frac{17160\ cm^{-1}}{11940\ cm^{-1}} = 1.44$$

so resultieren bei einem Abszissenwert von Dq/B = 3.0 die Ordinatenwerte E/B, die dem oberen Verhältnis entsprechen.

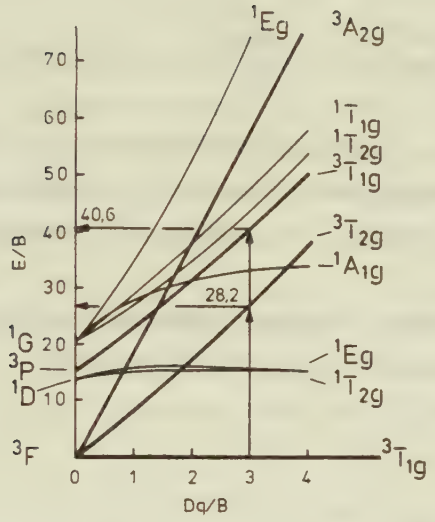


Abb. 7 TANABE-SUGANO - Diagramm (Ausschnitt) für oktaedrische d^2 - Komplexe[46]

Es gilt für ν_2 beziehungsweise ν_1:

$$\nu_2 : \frac{E_2}{B} = \frac{^3T_{1g} \longrightarrow {}^3T_{1g}\,(P)}{B} = \frac{17160\ cm^{-1}}{B\ \ cm^{-1}} = 40.6$$

$$\nu_1 : \frac{E_1}{B} = \frac{^3T_{1g} \longrightarrow {}^3T_{2g}\,(F)}{B} = \frac{11940\ cm^{-1}}{B\ \ cm^{-1}} = 28.2$$

Aus beiden Beziehungen resultiert der RACAH - Parameter B:

$$B \simeq \frac{17160\ cm^{-1}}{40.6} \simeq \frac{11940\ cm^{-1}}{28.2} \simeq 423\ cm^{-1}$$

und damit aus Dq/B = 3 die Ligandenfeldstärke $\Delta = 12690\ cm^{-1}$. Vergleicht man die graphisch ermittelten Ligandenfeldparameter mit den berechneten, so zeigt sich eine relativ gute Übereinstimmung.

Aus dem TANABE-SUGANO - Diagramm ergibt sich bei Dq/B = 3 die Lage des erwähnten spinverbotenen Übergangs

$$^3T_{1g} \longrightarrow {}^1T_{1g}$$

zu 20800 cm^{-1} (E/B = 49).

Die graphisch ermittelte Bandenlage stimmt zwar innerhalb der Genauigkeit, die für diese Abschätzung zu erwarten war, mit der beobachteten überein, andererseits spricht aber die hohe Intensität dieser Absorption gegen einen spinverbotenen Übergang.

Berücksichtigt man zudem eine Wechselwirkung der beiden $^3T_{1g}$ - Terme, von denen einer aus dem ^3F - und der andere aus dem ^3P - Term des freien Ions stammt (Abb. 5), so sollte sich der Abstand zwischen dem $^3T_{1g}$ (P) - und dem $^3A_{2g}$ (F) - Term verringern.

Dann könnte sinnvollerweise diese Bande bei 21080 cm^{-1} nur dem dritten spinerlaubten Übergang ν_3 zugeordnet werden.

3.3 Chrom(III)-thiophosphinsäureamidokomplexe

Da die Elektronenspektren von d^3 - Komplexen mit oktaedrischer Struktur im allgemeinen besonders leicht zu interpretieren sind, lag es nahe, anhand von Chrom(III)-komplexen den Einfluß des Substituenten R am Stickstoff des Thiophosphinsäureamidoliganden 5 auf die Ligandenfeldparameter Δ und β zu untersuchen.

Grundsätzlich sind in den Elektronenspektren oktaedrischer Chrom(III)-komplexe drei spinerlaubte Übergänge zu erwarten, für die folgende Zuordnungen getroffen und Energien angegeben werden[37]:

$$\nu_1 = {}^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{2g}\,(F) = 10\,Dq = \Delta$$

$$\nu_2 = {}^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{1g}\,(F)$$

$$= 7.5\,B + 15\,Dq - 1/2\,(225\,B^2 + 100\,Dq^2 - 180\,DqB)^{1/2}$$

$$\nu_3 = {}^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{1g}\,(P)$$

$$= 7.5\,B + 15\,Dq + 1/2\,(225\,B^2 + 100\,Dq^2 - 180\,DqB)^{1/2}$$

Die in nachfolgender Abb. 8 wiedergegebenen Elektronenspektren der Thiophosphinsäureamidokomplexe 6 d-f zeigen zunächst weitgehend das typische Absorptionsspektrum einer Chrom(III)-verbindung mit oktaedrischer Mikrosymmetrie.

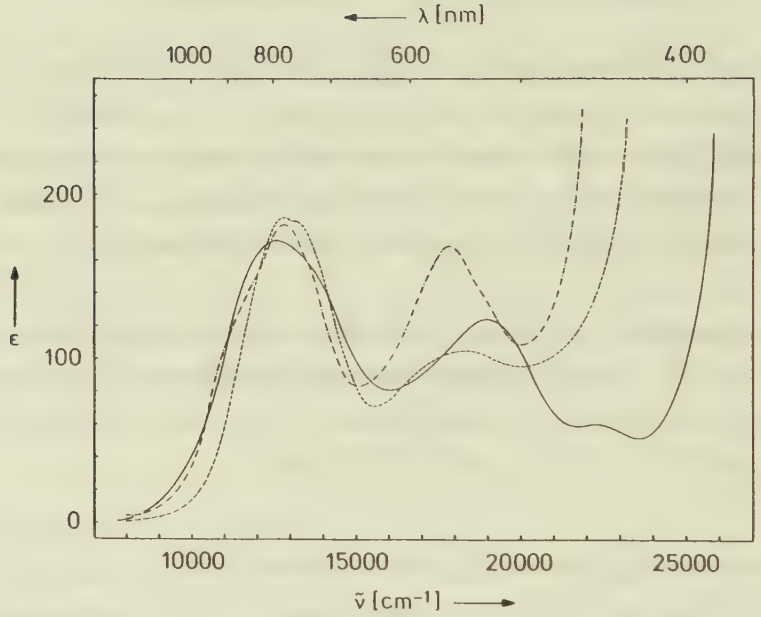


Abb. 8 Elektronenspektren der Komplexe $[Et_2P(S)NR]_3Cr$ 6 in Toluol

R: Me 6 d ——————

Bu^t 6 e —·—·—·—·—

Ph 6 f – – – – – – –

Es zeigte sich, daß die Symmetrieerniedrigung von $[D_3]$ bei $[Et_2P(S)S]_3Cr$ nach $[C_3]$ beziehungsweise $[C_1]$ bei den Thiophosphinsäureamidochrom(III)-komplexen 6 d und 6 e lediglich zu einer Bandenverbreiterung führt, im Falle des Komplexes 6 f darüber hinaus zu einer leichten Aufspaltung von $\tilde{\nu}_1$.
Dessen ungeachtet wurden $\tilde{\nu}_1$ und $\tilde{\nu}_2$ den beiden ersten spinerlaubten Übergängen zugeordnet (Tab. 9) und anhand ihrer Bandenmaxima die Ligandenfeldparameter ermittelt (Tab. 10).

Nach TANABE und SUGANO läßt sich die Ligandenfeldstärke Δ direkt dem Elektronenspektrum als Wellenzahl des ersten spinerlaubten Übergangs ν_1 entnehmen[46].
Den Elektronenwechselwirkungsparameter B erhält man nach JØRGENSEN aus folgender Beziehung[47]:

$$B = \frac{(2\nu_1 - \nu_2)(\nu_2 - \nu_1)}{(27\nu_1 - 15\nu_2)} \qquad \text{(Gl. 15)}$$

Bande	R = Me 6 d	Bu^t 6 e	Ph 6 f	Zuordnung
		11800 (132, sh)		
$\tilde{\nu}_1$	12550 (171)	12930 (182)	12800 (185) 13400 (182)	$^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{2g}$ (F)
		13600 (163, sh)		
$\tilde{\nu}_2$	18950 (123)	17880 (168)	18450 (106)	$^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{1g}$ (F)
		18850 (142, sh)		
$\tilde{\nu}_3$	22300 (59)			

Tab. 9 Lage der Absorptionsmaxima $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] in den Elektronenspektren der Chrom(III)-komplexe $[Et_2P(S)NR]_3$ Cr 6 d-f, Extinktionskoeffizienten ε [l mol^{-1} cm^{-1}] in Klammern, sh = Schulter

R		Δ [cm^{-1}]	B [cm^{-1}]	$\beta = B/B_0$
Me	6 d	12550	721	0.79
Bu^t	6 e	12930	488	0.53
Ph	6 f	13100*	538	0.59
$[Et_2P(S)S]_3Cr$		13450	444	0.48

Tab. 10 Ligandenfeldparameter Δ, B und β ($B_0 = 918\ cm^{-1}$ (28)) der Chrom(III)-komplexe $[Et_2P(S)NR]_3Cr$ 6 d-f (*Mittelwert, Daten von $[Et_2P(S)S]_3Cr$ (40) zum Vergleich)

Im Vergleich mit entsprechenden Werten bekannter hexakoordinierter Chrom(III)-komplexe wie z.B. $[Et_2P(S)Se]_3Cr$ und $[Et_2P(S)S]_3Cr$ (39,40) erscheinen die Ligandenfeldparameter von 6 e und 6 f durchaus sinnvoll.

Auffällig sind jedoch die Abweichungen im Falle von 6 d . Infolge der Verschiebung des zweiten spinerlaubten Übergangs resultieren scheinbar wesentlich höhere B - und β - Werte.

Da der Chromophor CrN_3S_3 sowohl mit einer facialen als auch meridionalen Anordnung der Donoratome vorliegen kann, ergeben sich die abweichenden Werte bei 6 d möglicherweise aus einer niedersymmetrischen Ligandenfeldaufspaltung, wie sie beim meridionalen Isomer gegeben ist (D_{2h} nach „holoedrized symmetry" [43]).
Auf jeden Fall resultiert aus den Elektronenspektren der Chrom(III)-komplexe 6 d-f eine niedrige Ligandenfeldstärke Δ der Diethylthiophosphinsäureamidoliganden 5 , verbunden mit einer beträchtlichen Kovalenz der Metall - Ligand - Bindung. Ein wesentlicher Einfluß der Substituenten R auf die Ligandenfeldparameter konnte nicht festgestellt werden.

Im Spektrum des Chrom(III)-komplexes 6 e (R = Tert.-butyl) beobachtet man weiterhin bei 11800 cm^{-1}, 13600 cm^{-1} und 18500 cm^{-1} schwach ausgeprägte Schultern, die sowohl durch eine Aufspaltung angeregter Terme infolge Symmetrieerniedrigung als auch durch Interkombinationsübergänge verursacht werden können.
Daß letzteres wahrscheinlich ist, zeigt das TANABE-SUGANO - Diagramm für ein d^3 - Ion im oktaedrischen Feld (Abb. 9).

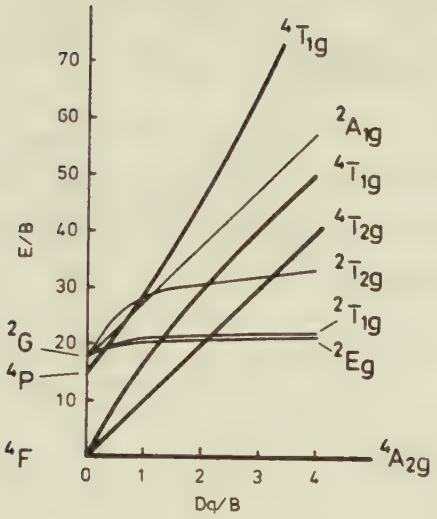


Abb. 9 TANABE-SUGANO - Diagramm (Ausschnitt)
für ein d^3 - Ion im oktaedrischen Feld[46]

Aus dem TANABE-SUGANO - Diagramm ergibt sich für 6 e bei Dq/B = 2.6 die in Abbildung 10 dargestellte Termreihenfolge.

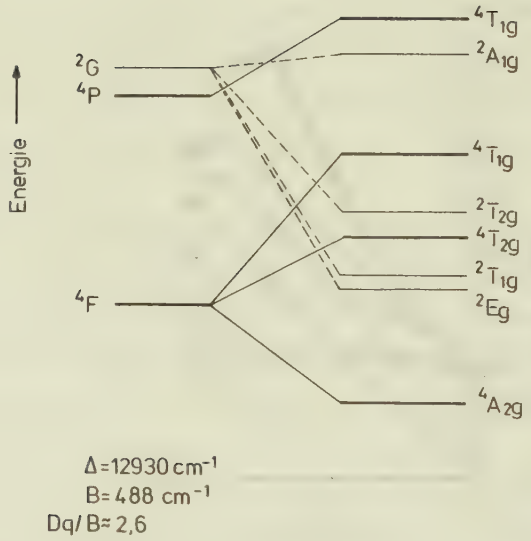


Abb. 10 Termschema für das d^3 - Ion im oktaedrischen Feld bei Dq/B = 2.6

Danach sind den Schultern die folgenden Übergänge zwischen Termen unterschiedlicher Multiplizität zuzuordnen:

$11800\ cm^{-1}$: $I_1 = {}^4A_{2g} \longrightarrow {}^2E_g\ /\ {}^2T_{1g}$

$13600\ cm^{-1}$: $I_2 = {}^4A_{2g} \longrightarrow {}^2T_{2g}$

$18500\ cm^{-1}$: $I_3 = {}^4A_{2g} \longrightarrow {}^2A_{1g}$

Auch die im Spektrum von 6 d auftretende Bande bei 22300 cm^{-1} läßt sich auf einen Interkombinationsübergang

$$^4A_{2g} \longrightarrow {}^2A_{1g}$$

zurückführen.

Die relativ hohe Intensität dieser Absorption spricht zwar gegen diese Annahme, andererseits ist es jedoch sehr unwahrscheinlich, daß diese Bande durch den dritten spinerlaubten Übergang verursacht wird.

Gegen einen Zusammenhang zwischen $\tilde{\nu}_3$ und dem dritten spinerlaubten Übergang spricht nämlich, daß dieser laut Berechnung anhand der Energiegleichung für diesen Übergang[37] und 10 Dq = 12550 cm^{-1} sowie B = 721 cm^{-1} bei wesentlich höherer Energie, und zwar bei 29500 cm^{-1} liegen müßte, in einem Bereich also, der durch eine CHARGE-TRANSFER - Bande verdeckt ist.

Selbst wenn aufgrund eines niedersymmetrischen Ligandenfelds ein B - Wert von ca. 450 cm^{-1} für die Berechnung zugrunde gelegt wird, ergibt sich eine Bandenlage von ca. 27200 cm^{-1}, ein Wert, der ebenfalls wesentlich höher als der beobachtete ist.

3.4 Cobalt(II)-thiophosphinsäureamidokomplexe

Aus dem Energiediagramm für tetraedrische Cobalt(II)-komplexe, das entsprechend dem LOCH-FORMALISMUS identisch ist mit dem Termschema für d^3 - Ionen im oktaedrischen Feld[48], ergeben sich drei spinerlaubte Übergänge, nämlich:

$$\nu_1 = {}^4A_2 \longrightarrow {}^4T_2\ (F)$$

$$\nu_2 = {}^4A_2 \longrightarrow {}^4T_1\ (F)$$

$$\nu_3 = {}^4A_2 \longrightarrow {}^4T_1\ (P)$$

Die Interpretation der in Abbildung 11 wiedergegebenen Elektronenspektren der Cobalt(II)-thiophosphinsäureamido-komplexe 6 g-i bringt jedoch erhebliche Schwierigkeiten mit sich.

Tetraedrische Cobalt(II)-komplexe weisen im allgemeinen im sichtbaren Bereich nur eine einzige, allerdings stark verbreiterte und strukturierte Bande auf, die dem spinerlaubten Übergang ν_3 zugeordnet wird und die sich häufig über einen Bereich von ca. 14000 cm^{-1} bis 17000 cm^{-1} erstreckt[30]. Die komplizierte Bandenform des Übergangs ν_3 beruht darauf, daß eine Anzahl von Übergängen in angeregte Dublett - Terme im gleichen Bereich auftreten und diese wegen einer Spin - Bahn - Kopplung mit dem benachbarten Quartett - Term zusätzliche Intensität erhalten[30].

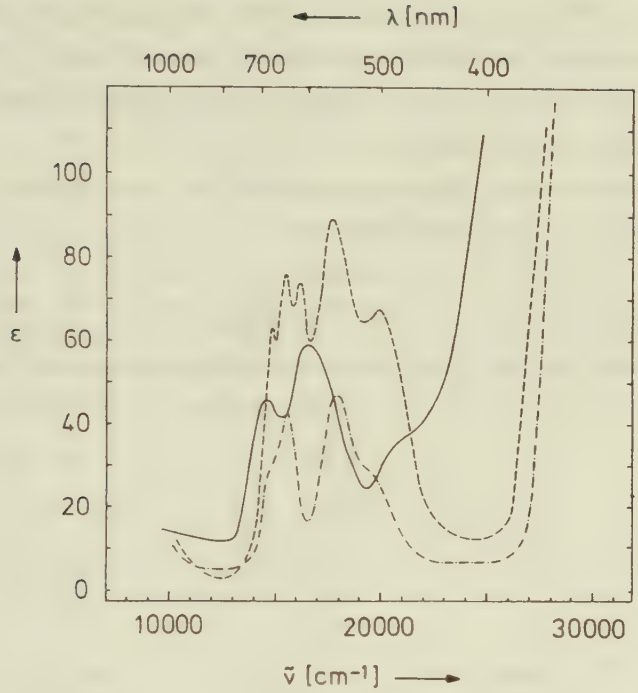


Abb. 11 Elektronenspektren der Komplexe $[Et_2P(S)NR]_2$ Co 6 in Toluol,

R: Me 6 g ——————

Et 6 h – – – – – –

Bu^t 6 i —·—·—·—·—

Auch in den Elektronenspektren der Cobalt(II)-komplexe 6 g-i erscheint der dritte spinerlaubte Übergang ν_3 als gegliederte breite Bande im Bereich von 14000 cm^{-1} bis 20000 cm^{-1} (Tab. 11). Neben der angeführten Spin - Bahn - Kopplung wird sicherlich die Symmetrieerniedrigung, wie sie auch für die hier vorliegenden Komplexe 6 g-i zu erwarten ist, zur weiteren Aufspaltung dieser Bande beitragen.

Bande	R = Me	6 g	Et	6 h	Bu^t	6 i
$\tilde{\nu}_1$	5700	(35)	6000	(30, sh)	6600	(18)
$\tilde{\nu}_2$			9100	(40)	9100	(18)
$\tilde{\nu}_3$	14740	(46)	14850	(63)	14800	(30, sh)
$\tilde{\nu}_4$			15470	(76)	15520	(43)
$\tilde{\nu}_5$			16100	(74)		
$\tilde{\nu}_6$	16500	(59)	17670	(89)	17850	(47)
$\tilde{\nu}_7$			19890	(68)	19600	(29, sh)

Tab. 11 Lage der Absorptionsmaxima $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] in den Elektronenspektren der Komplexe $[Et_2P(S)NR]_2$ Co 6 g-i , Extinktionskoeffizienten ε [$l\ mol^{-1}\ cm^{-1}$] in Klammern, sh = Schulter

Die beiden spinerlaubten Übergänge ν_1 und ν_2 finden sich für gewöhnlich im Infrarot - Bereich bis 10000 cm^{-1} (30).
Wie aus Tabelle 11 hervorgeht, weisen auch die Komplexe 6 g-i in diesem Bereich breite Banden auf.

Die elektronenspektroskopischen Befunde sprechen somit für eine tetraedrische Struktur des Chromophors CoN_2S_2.
Das Spektrenbild ist jedoch so kompliziert, daß auf eine weitergehende Interpretation der Spektren, auch im Hinblick auf die Ermittlung von Ligandenfeldparametern, im Rahmen dieser Arbeit verzichtet wurde.

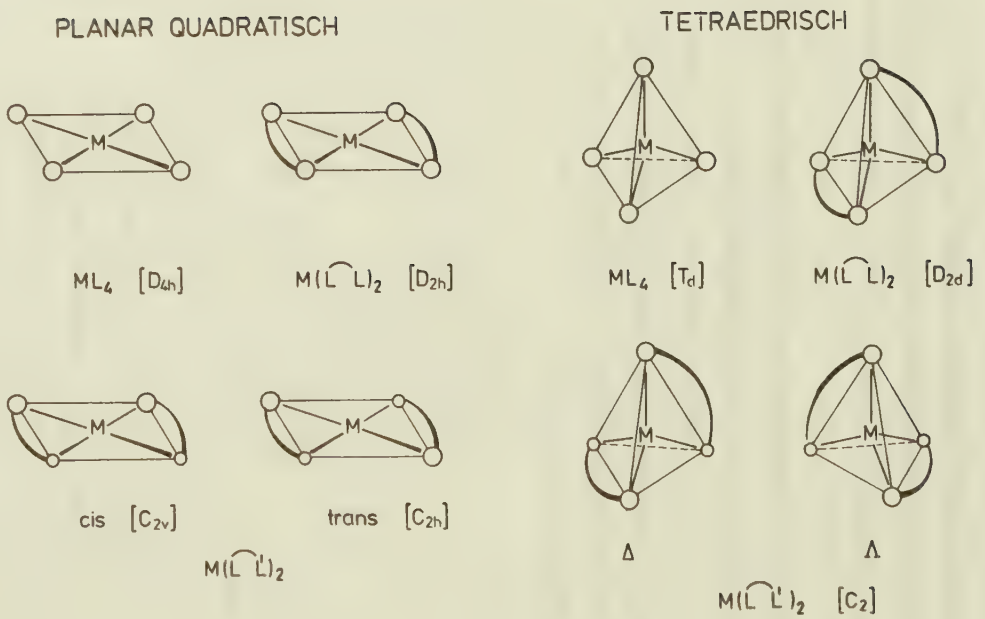


Abb. 12 Konfigurationen von Metall(II)-komplexen:
ML_4, $M(L\text{-}L)_2$ und $M(L\text{-}L')_2$, Symmetrie in Klammern

4. Koordinationsgeometrie der Nickel(II)-komplexe

Für Komplexe des Typs

die als Liganden einen zweizähnigen unsymmetrischen Chelatbildner enthalten, sind nach Abbildung 12 verschiedene geometrische und optische Isomere zu erwarten[49].
Darüber hinaus sind Nickel(II)-komplexe dieser Zusammensetzung bekannt, bei denen durch Assoziationsvorgänge eine oktaedrische Koordination des Metalls erreicht wird[50].
Bei einigen Komplexen wurde außerdem festgestellt, daß in ihren Lösungen ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen planarer und tetraedrischer Form vorliegt[30].

Die Koordinationsgeometrie der Nickel(II)-thiophosphinsäureamidokomplexe 6 j-n ließ sich allein aufgrund magnetischer Messungen nicht eindeutig angeben (vgl. Kap. IV.1).
Daher wurden im folgenden weitere Untersuchungsmethoden herangezogen, die eine zweifelsfreie Aussage bezüglich ihrer Struktur versprachen.
In diesem Zusammenhang sollte insbesondere geklärt werden, ob auch bei diesen Nickel(II)-komplexen 6 in Lösung ein Gleichgewicht zwischen planarer und tetraedrischer Form existiert.

4.1 Magnetische Eigenschaften in Lösung

Aus dem zuletzt genannten Grund wurden zunächst die magnetischen Momente der in $[D_8]$Toluol gelösten Komplexe 6 j-o in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt.
Die nach der ^{1}H-NMR - Methode von EVANS[51] ermittelten magnetischen Momente sind in Abbildung 13 graphisch dargestellt und in Tabelle 12 im einzelnen aufgeführt.

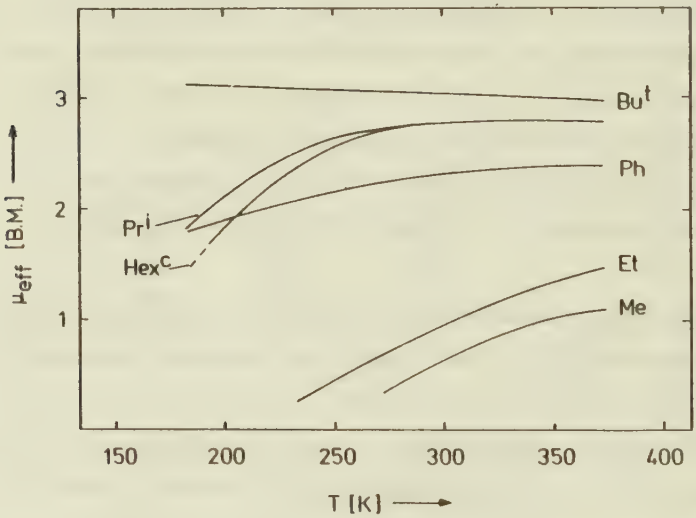


Abb. 13 Temperaturabhängigkeit der magnetischen Momente μ_{eff} [B.M.] der Komplexe $[Et_2P(S)NR]_2$ Ni 6 j-o , in $[D_8]$Toluol, c: ca. 4 bis 13x10^{-5} mol/ml

T [K]	μ_{eff} [B.M.]					
R:	Me 6 j	Et 6 k	Pr^i 6 l	Bu^t 6 m	Hex^c 6 n	Ph 6 o
373	1.09	1.51	2.76	2.93	2.74	2.36
353	0.93	1.33	2.76	2.96	2.74	2.35
333	0.90	1.19	2.77	2.98	2.73	2.35
313	0.72	1.03	2.76	3.01	2.74	2.32
300	0.74	0.91	2.76	3.04	2.74	2.30
293	0.76	0.87	2.72	3.03	2.67	2.29
273	0.34	0.66	2.70	3.05	2.61	2.24
253	-	0.45	2.63	3.07	2.55	2.15
233	-	0.26	2.50	3.09	2.36	2.08
213	-	-	2.31	3.08	2.05	1.98
193	-	-	2.02	3.09	1.67	1.86
183	-	-	2.02	3.09	1.66	1.78

Tab. 12 Magnetische Momente μ_{eff} [B.M.] der Komplexe $[Et_2P(S)NR]_2$ Ni 6 j-o in Abhängigkeit von der Temperatur, in $[D_8]$Toluol nach EVANS[51]

Es zeigte sich, daß mit Ausnahme von 6 m die magnetischen Momente der Nickel(II)-komplexe 6 in Abhängigkeit vom Substituenten R mit steigender Temperatur zunehmen (Tab. 12). Bei voluminösen Substituenten sind nicht nur die μ_{eff} - Werte der Komplexe bei Raumtemperatur wesentlich höher, auch ihre Abhängigkeit von der Temperatur ist, zumindest im Bereich von 370 K bis ca. 270 K, sehr viel geringer.

Es kann daher nicht überraschen, daß der Komplex 6 m mit dem sperrigen Tert.-butyl - Rest in Lösung das höchste der beobachteten Momente in dieser Reihe aufweist und dieses im gesamten Temperaturbereich praktisch unverändert beibehält. Die für diesen Komplex gefundenen magnetischen Momente μ_{eff} = 2.93 - 3.09 B.M. liegen in einem Bereich, der sowohl für eine tetraedrische als auch oktaedrische Koordinationsgeometrie spricht (vgl. Tab. 3, S. 20).

Eine oktaedrische Struktur, wie sie beispielsweise bei den Nickel(II)-acetylacetonaten der Zusammensetzung $[Ni(acac)_2]_3$ sowohl im Festkörper als auch in Lösung gefunden wurde[50], scheidet hier jedoch aus, da 6 m in einem weiten Konzentrationsbereich monomer vorliegt (vgl. Tab. 5, S. 29). Demzufolge kann man davon ausgehen, daß der Komplex 6 m eine tetraedrische Struktur besitzt.

Das relativ niedrige magnetische Moment von 6m , das nur wenig über dem „SPIN-ONLY" - Wert von 2.83 B.M. für zwei ungepaarte Elektronen liegt, hängt vermutlich mit einer Symmetrieerniedrigung zusammen, die zu reduzierten Bahnmomentbeiträgen führt[30].

Da auch die übrigen Nickel(II)-komplexe 6 im hier untersuchten Konzentrationsbereich monomer vorliegen, dürfte bei ihnen ebenfalls eine oktaedrische Koordination in diesem Bereich ausscheiden.

Das in diesen Fällen beobachtete Absinken der μ_{eff} - Werte bis weit unterhalb des „SPIN-ONLY" - Wertes läßt sich nur dahingehend interpretieren, daß in Lösung der Komplexe 6j-l , 6n und 6o ein Gleichgewicht geometrischer Isomerer

PLANAR QUADRATISCH	⇌	TETRAEDRISCH
S = 0		S = 1
[diamagnetisch]		[paramagnetisch]

vorliegt, dessen Lage von der Temperatur abhängt.

Die Zunahme der planaren und damit diamagnetischer Species mit fallender Temperatur ist, wie Abbildung 13 zeigt, besonders ausgeprägt bei 6j und 6k , also bei den Komplexen mit wenig raumerfüllenden Substituenten wie Methyl und Ethyl. Bei den Komplexen 6l , 6n und 6o nimmt die planare Form erst unterhalb Raumtemperatur deutlich zu.

Die experimentellen Befunde sprechen somit eindeutig für einen Einfluß des Substituenten R am Stickstoff auf die Koordinationsgeometrie der Nickel(II)-komplexe 6 .
Sperrige Substituenten wie die Tert.-butyl - Gruppe begünstigen offensichtlich die tetraedrische Struktur, die im Falle von 6m in einem weiten Temperaturbereich vorliegt.
Bei den anderen Komplexen 6 existiert ein Gleichgewicht zwischen planarer und tetraedrischer Form.
Der Anteil des tetraedrischen Isomers nimmt mit steigender Temperatur stets zu, entsprechend einem positiven ΔH für das Gleichgewicht PLANAR $\rightleftharpoons$ TETRAEDRISCH , wie es auch in ähnlich gelagerten Fällen[30] beobachtet wurde.
Bei Raumtemperatur ist der planare Anteil bei 6j und 6k (R: Methyl, Ethyl) wesentlich höher als im Falle der Komplexe 6l , 6n und 6o (R: Isopropyl, Cyclohexyl und Phenyl).
Sicherlich sind es nicht nur sterische Faktoren, sondern auch elektronische Effekte, welche die Lage des Gleichgewichts beeinflussen.

4.2 Elektronenspektren

Die magnetischen Momente der in [D_8] Toluol gelösten Komplexe [$Et_2P(S)NR]_2$ Ni 6 j-o sprechen für eine tetraedrische Struktur im Falle von 6 m sowie für ein Gleichgewicht zwischen planarer und tetraedrischer Form bei den übrigen Komplexen. Je nach Substituent R sollte bei Raumtemperatur der Anteil eines Isomeren überwiegen (vgl. Kap. IV.4.1).
Weiteren Aufschluß über die Koordinationsgeometrie der Nickel(II)-komplexe 6 sollten bei vergleichbarer Konzentration und ähnlichem Lösungsmittel (Toluol) die Elektronenspektren liefern.
Wie aufgrund der magnetischen Messungen zu erwarten, zeigten die Spektren einiger Komplexe die Charakteristika planarer, andere hingegen die von tetraedrischen Nickel(II)-komplexen.

4.2.1 Tetraedrische Komplexe

Da die Elektronenspektren einiger Tris-Chelate des Chrom(III) und Vanadin(III) unter der vereinfachenden Annahme einer [O_h]-Symmetrie einigermaßen befriedigend interpretiert werden konnten (vgl. Kap. IV.3), wurde zunächst versucht, auch die Spektren der Nickel(II)-komplexe 6 l-o auf der Basis einer Näherung, nämlich [T_d] - Symmetrie zu deuten.

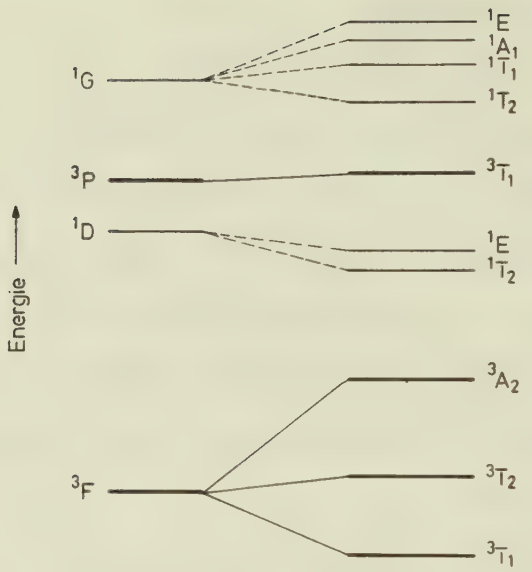


Abb. 14 Termschema für das d^8 - Ion im tetraedrischen Feld, ohne Berücksichtigung der Spin - Bahn - Kopplung[52]

Nach Abbildung 14 sind im Elektronenspektrum tetraedrischer Nickel(II)-komplexe drei spinerlaubte Übergänge zu erwarten:

$$\nu_1 = {}^3T_1 \longrightarrow {}^3T_2\ (F)$$

$$\nu_2 = {}^3T_1 \longrightarrow {}^3A_2\ (F)$$

$$\nu_3 = {}^3T_1 \longrightarrow {}^3T_1\ (P)$$

ν_1 und ν_2 wurden beispielsweise im Falle von Tetrahalogeno-nickel(II)-komplexen $[NiX_4]^{2-}$ mit regulärer oder nahezu regulärer tetraedrischer Symmetrie im IR - Bereich bei ca. 4000 cm^{-1} beziehungsweise 7000 cm^{-1} bis 8000 cm^{-1} gefunden. Der dritte spinerlaubte Übergang ν_3 hingegen liegt im sichtbaren Bereich bei 13000 cm^{-1} bis 15000 cm^{-1} und weist die für tetraedrische Komplexe typische hohe Intensität auf ($\varepsilon \approx 10^2$ l mol^{-1} cm^{-1}) [52,53].

Der bei oktaedrischen Nickel(II)-komplexen in diesem Bereich zu erwartende zweite spinerlaubte Übergang

$$\nu_2 = {}^3A_{2g} \longrightarrow {}^3T_{1g}(F)$$

besitzt eine wesentlich geringere Intensität[30].

Die bei den Tetrahalogeno- und auch anderen tetraedrischen Nickel(II)-komplexen zu beobachtende Aufspaltung von ν_3 wird sowohl auf eine Spin - Bahn - Kopplung, welche die Entartung des ${}^3T_1$ (P) - Terms aufhebt, als auch auf eine Symmetrieerniedrigung, zurückgeführt[52,53].

Die nachfolgende Abbildung 15 zeigt die Elektronenspektren der Nickel(II)-komplexe 6 j-o , eine Zusammenstellung der Absorptionsbanden findet sich in den Tabellen 13 und 14.

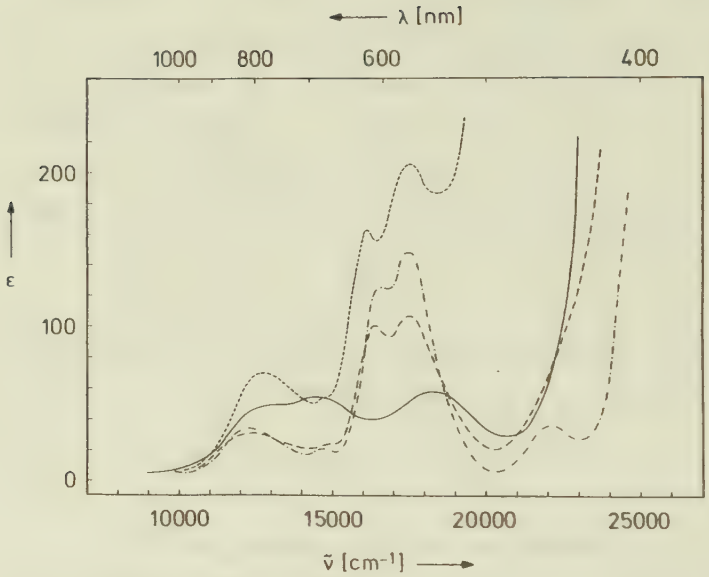


Abb. 15 Elektronenspektren der Komplexe $[Et_2P(S)NR]_2$ Ni 6 in Toluol,

R: Me 6 j ——— Bu^t 6 m —·—·—·—

Hex^c 6 n – – – – – Ph 6 o ----------

[Die Spektren von 6 k und 6 l (R: Et, Pr^i) sind praktisch identisch mit denen von 6 j und 6 n , wie auch aus den Tabellen 13 und 14 hervorgeht.]

Bande	Pr^i 6 l	Bu^t 6 m	Hex^c 6 n	Ph 6 o
$\tilde{\nu}_1$	~ 6200 (30)	~ 6200 (53)	~ 6200 (36)	~ 6200 (38)
$\tilde{\nu}_2$	12450 (31)	12350 (34)	12400 (33)	12800 (73)
$\tilde{\nu}_3$	14850 (21, sh)	14900 (23)	14850 (24, sh)	14700 (53, sh)
$\tilde{\nu}_4$	16450 (103)	16600 (134)	16450 (114)	16100 (172)
$\tilde{\nu}_5$	17600 (105)	17500 (160)	17550 (119)	17400 (172)
$\tilde{\nu}_6$	-	22000 (37)	-	-

Tab. 13 Lage der Absorptionsmaxima $\tilde{\upsilon}$ [cm^{-1}] in den Elektronenspektren der Nickel(II)-komplexe $[Et_2P(S)NR]_2$ Ni 6 l-o, Extinktionskoeffizienten ϵ [l mol^{-1} cm^{-1}] in Klammern, sh = Schulter

In den Elektronenspektren der Nickel(II)-komplexe 6 l-o mit R = Isopropyl, Tert.-butyl, Cyclohexyl und Phenyl treten im Bereich von 16000 cm^{-1} bis 18000 cm^{-1} zwei um ca. 1000 cm^{-1} getrennte Banden auf, die, eine tetraedrische Koordinationsgeometrie vorausgesetzt, dem dritten spinerlaubten Übergang ν_3 zugeordnet werden können. Für eine tetraedrische Struktur spricht weiterhin die hohe Intensität dieser Bande (Abb. 15). Folgerichtig lassen sich demnach die Banden mittlerer Intensität bei ca. 12500 cm^{-1} und ca. 6200 cm^{-1} den spinerlaubten Übergängen ν_2 und ν_1 zuordnen.
Die Ligandenfeldstärke $\Delta = 10\,Dq$ erhält man im Falle tetraedrischer Nickel(II)-komplexe gemäß den Energien für ν_1 und ν_2

$$\nu_1 = 5\,Dq - 7.5\,B + 1/2\,(225\,B^2 + 180\,DqB + 100\,Dq^2)^{1/2}$$

$$\nu_2 = 15\,Dq - 7.5\,B + 1/2\,(225\,B^2 + 180\,DqB + 100\,Dq^2)^{1/2}$$

aus den Elektronenspektren als Differenz beider Übergänge[37].

Aus den Spektren der Komplexe 6 l-o ergibt sich eine mittlere Ligandenfeldstärke $\Delta_t = 6300\ cm^{-1}$.
Die in der Literatur existierenden Vergleichswerte tetraedrischer Nickel(II)-komplexe sind mit Δ = ca. 4000 cm^{-1} bis 5000 cm^{-1} deutlich geringer[37].

Geht man nichtsdestoweniger, auch aufgrund der Befunde bei den oktaedrischen Komplexen, davon aus, daß der Wert von ca. 6300 cm^{-1} eine relativ niedrige Ligandenfeldstärke wiederspiegelt, so ergibt sich daraus folgende Konsequenz:
Aus dem TANABE-SUGANO - Diagramm für ein d^8 - Ion in einem tetraedrischen Feld, das qualitativ identisch ist mit dem für ein d^2 - Ion in einem oktaedrischen Feld (Abb. 7, S. 45), geht hervor, daß eine geringe Ligandenfeldstärke Δ_t zu einer anderen Reihenfolge der Terme führt als bei oktaedrischen Komplexen.
Da ohnehin Δ_t nur ca. $4/9\,\Delta_0$ ist, erhält man nunmehr die energetische Reihenfolge

$$^3A_2 < {}^3T_1 \quad \text{statt} \quad {}^3T_1 < {}^3A_2 \ .$$

Aus dem Verhältnis $\nu_2/\nu_1 \simeq 2$ (Tab. 13) und $Dq = \Delta/10$ berechnen sich für die Komplexe 6 l-o die Werte B = ca. 800 cm^{-1} und β = ca. 0.77 (mit $B_0 = 1041$ [28]).
Letztere lassen wiederum auf eine erheblich verminderte Elektronenabstoßung, vermutlich als Folge einer Delokalisation in der Elektronenhülle des Metallions, schließen.

Mit diesen so ermittelten Werten für Dq und B läßt sich nach

$$\nu_3 = (225\,B^2 + 180\,DqB + 100\,Dq^2)^{1/2} \quad (37)$$

die Lage des dritten spinerlaubten Übergangs ν_3 zu ca. 16600 cm^{-1} berechnen. Dieser Wert stimmt gut mit den Wellenzahlen der Banden $\tilde{\nu}_4$ und $\tilde{\nu}_5$, die dem aufgespaltenen Übergang ν_3 zugeordnet wurden, überein.

Schließlich sei noch folgendes bemerkt:
Im Spektrum von $[Et_2P(S)NBu^t]_2$ Ni 6 m findet sich eine zusätzliche Bande bei 22000 cm^{-1}.
Hierbei kann es sich der Lage nach um einen spinverbotenen Übergang

$$^3T_1 \longrightarrow {}^1T_2$$

handeln, der in den anderen Fällen von einer CHARGE-TRANSFER - Bande überlagert wird (Abb. 15).

Somit lassen sich die Elektronenspektren der Komplexe 6 l-o befriedigend unter der Annahme einer tetraedrischen Komplexgeometrie interpretieren.

4.2.2 Planare Komplexe

In den Spektren der Nickel(II)-komplexe 6 j und 6 k finden sich im langwelligen Bereich unterhalb 10000 cm^{-1} keine Absorptionsbanden.
Deren Fehlen ist nach LEVER[37] jedoch das wichtigste Kriterium für das Vorliegen einer planaren Koordinationsgeometrie.

Bande	Me 6 j	Et 6 k
$\tilde{\nu}_1$	12900 (49)	12850 (40)
$\tilde{\nu}_2$	14650 (55)	14700 (56)
$\tilde{\nu}_3$	18350 (56)	18200 (56)

Tab. 14 Lage der Absorptionsmaxima $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] in den Elektronenspektren der Nickel(II)-komplexe 6 j und 6 k , Extinktionskoeffizienten ε [l mol^{-1} cm^{-1}] in Klammern

Nach Lage und Intensität sind die in Tabelle 14 aufgeführten Absorptionen zweifelsfrei auf d → d - Übergänge zurück zu führen, wie sie auch bei planaren Dithiophosphato- bzw. Dithiophosphinatonickel(II)-komplexen $[(RO)_2P(S)S]_2Ni$ bzw. $[R_2P(S)S]_2Ni$ in diesem Bereich gefunden wurden[54,55].

Die Zuordnung der Absorptionsbanden in den Spektren planarer Nickel(II)-komplexe ist für eine Reihe von Verbindungen noch nicht gesichert. Die Termlage hängt nämlich stark von der Art des Liganden ab, unter anderem von seiner Befähigung zur Ausbildung von π - Bindungen.

Die Energiedifferenz zwischen dem energiehöchsten d - Orbital und dem nächstgelegenen energieärmeren ist jedoch stets größer als die Spinpaarungsenergie, so daß ersterer unbesetzt bleibt und daher im Falle planarer d^8 - Komplexe Diamagnetismus resultiert.

Wie die magnetischen Messungen gezeigt haben, liegt in den Lösungen der Komplexe 6 j-l , 6 n und 6 o ein Gleichgewicht zwischen planarem und tetraedrischem Isomer vor, welches bei Raumtemperatur im Falle der Komplexe 6 j und 6 k (R: Me, Et) auf der Seite der planaren Form liegt, während bei den anderen Komplexen eindeutig das tetraedrische Isomer überwiegt (vgl. Kap. IV.4.1).

Die hier diskutierten, unter vergleichbaren Bedingungen (Lösungsmittel, Konzentration, Temperatur) aufgenommenen Elektronenspektren bestätigen diesen Sachverhalt.

Die Spektren von 6 j und 6 k zeigen nicht die für tetraedrische Komplexe charakteristischen Absorptionen unterhalb 10000 cm^{-1} , so daß nur auf einen geringfügigen Anteil der tetraedrischen Form am Gleichgewicht geschlossen werden kann, der allerdings ausreicht, einen deutlichen Paramagnetismus der Lösung hervorzurufen.

In den Elektronenspektren der tetraedrischen Komplexe 6 l , 6 n und 6 o wiederum macht sich der geringe Anteil der planaren Form nicht bemerkbar, da die zu erwartenden Absorptionen wahrscheinlich von den intensiven Banden der d → d - Übergänge des tetraedrischen Isomers überlagert werden.

4.3 Reflexionsspektren

Die Frage, ob die Nickel(II)-komplexe $[Et_2P(S)NR]_2$ Ni 6 j-o im Festkörper die gleiche Koordinationsgeometrie wie in Lösung besitzen, läßt sich mit Hilfe von Reflexionsspektren eindeutig beantworten.

Vergleicht man die Absorptionsspektren der Komplexe 6 m und 6 n (R = Bu^t, Hex^c) mit deren Reflexionsspektren, so stellt man bezüglich der Bandenlagen eine weitgehende Übereinstimmung fest. Demzufolge liegen 6 m und 6 n sowohl in Lösung als auch im Festkörper tetraedrisch vor.

Die Reflexionsspektren der Nickel(II)-komplexe 6 j und 6 o entsprechen nicht den Absorptionsspektren. Dies überrascht nicht, wenn man die unterschiedlichen magnetischen Momente dieser Komplexe im Festkörper und in Lösung berücksichtigt. So ist 6 o im Festkörper diamagnetisch (vgl. Tab. 2, S. 17).

Die im Reflexionsspektrum von 6 o beobachteten Bandenlagen bei 13500 cm^{-1} und 18300 cm^{-1} entsprechen in etwa denjenigen, die in den Spektren planarer Dithiophosphinatokomplexe (13700 cm^{-1} und 17800 cm^{-1} bei $[Et_2P(S)S]_2$ Ni[55]) gefunden wurden.

Dieser Komplex $[Et_2P(S)NPh]_2$ Ni 6 o ist demnach im Festkörper planar, während die in Lösung ermittelten magnetischen Momente als auch das Absorptionsspektrum für eine überwiegend tetraedrische Struktur sprechen.

Noch anders verhält sich der Komplex 6 j (R = Me). Dieser sollte aufgrund seines Absorptionsspektrums sowie des in Lösung ermittelten sehr niedrigen magnetischen Moments bei Raumtemperatur überwiegend planar vorliegen.

Diese Koordinationsgeometrie kann jedoch im Festkörper nicht vorherrschend sein, da das an der kristallinen Substanz bei Raumtemperatur gemessene Moment 3.24 B.M. beträgt und damit in einem Bereich liegt, der sowohl bei tetraedrischen, oktaedrischen als auch trigonal- beziehungsweise quadratisch - pyramidalen Nickel(II)-komplexen gefunden wurde (vgl. Tab. 3, S. 20).

Da im Reflexionsspektrum von 6 j (Abb. 16) unterhalb von 10000 cm^{-1} Absorptionen auftreten (4500 cm^{-1}, 7300 cm^{-1}), spricht auch dieser Befund gegen eine planare Struktur im Festkörper.

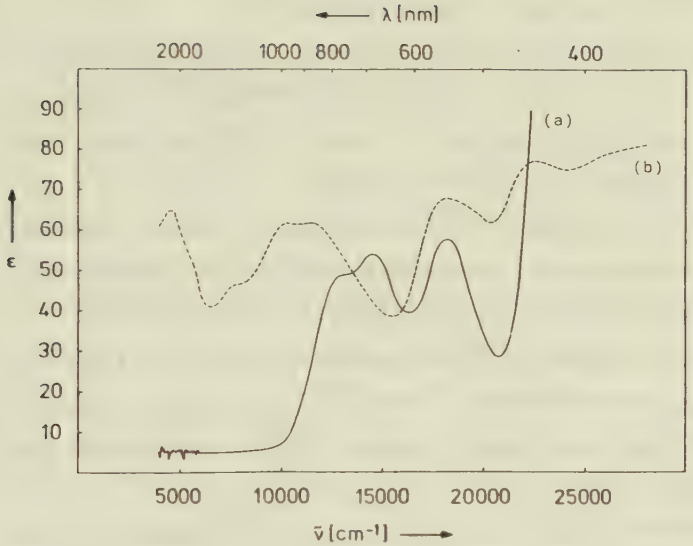
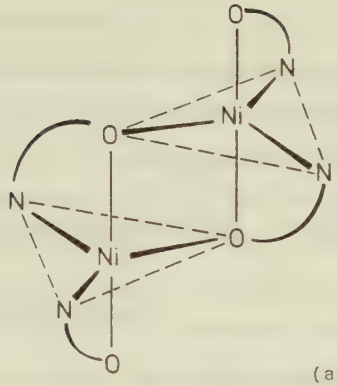


Abb. 16 Elektronenspektren von $[Et_2P(S)NMe]_2$ Ni 6 j

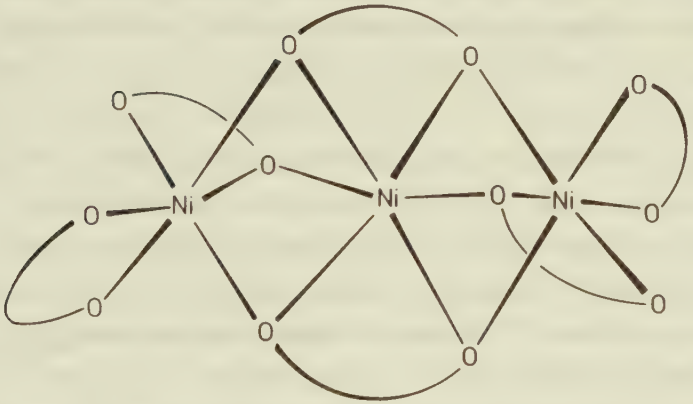
(a) Absorptionsspektrum

(b) Reflexionsspektrum (Intensität willkürlich)

Eine Tetraederstruktur des Komplexes 6 j ist ebenfalls unwahrscheinlich, wenn man davon ausgeht, daß das Reflexionsspektrum von 6 j hinsichtlich der Bandenlagen dem des tetraedrischen Komplexes $[Et_2P(S)NBu^t]_2$ Ni 6 m sehr ähnlich sein sollte, was jedoch nicht der Fall ist.
Möglicherweise findet im kristallinen Zustand eine Assoziation statt, die zu einer Verbindung führt, in der das Nickel(II) penta- oder hexakoordiniert vorliegt. In beiden Fällen resultieren paramagnetische Verbindungen.
Ein solches Verhalten unter Bildung einer trigonal-bipyramidalen Struktur wurde beispielsweise für den in Abbildung 17 dargestellten Salicylaldiminatokomplex diskutiert[56].
Im Falle des Nickel(II)-acetylacetonats führt die Assoziation zu einer trimeren Struktur (Abb. 17), in der jedes Nickel(II)-ion als Folge gemeinsamer Sauerstoffatome eine oktaedrische Koordination erreicht[50].
Bleibt noch hinzuzufügen, daß von den Verbindungen 6 k und 6 l (R = Et, Pr^i) keine brauchbaren Reflexionsspektren erhalten werden konnten.



(a)



(b)

Abb. 17 Strukturen assoziierter Nickel(II)-komplexe

(a) Bis(N-methylsalicylaldiminato)nickel(II)

(b) Nickel(II)acetylacetonat

4.4 NMR - Spektren

In den NMR - Spektren einer Vielzahl von Nickel(II)-komplexen, die in Lösung entweder ausschließlich in einer tetraedrischen Struktur oder aber in einem Gleichgewicht

PLANAR QUADRATISCH $\rightleftharpoons$ TETRAEDRISCH

S = 0 [diamagnetisch] S = 1 [paramagnetisch]

vorliegen, zeigt sich im Gegensatz zu den Spektren ihrer nichtkoordinierten Liganden, bzw. analoger diamagnetischer Komplexe, das Phänomen der PARAMAGNETISCHEN VERSCHIEBUNG[57]. Dieser isotrope Shift resultiert aus einer Wechselwirkung ungepaarter Elektronen des Metallions mit den benachbarten Kernen der Liganden.

Dabei werden am Ort des jeweils betrachteten Kerns beträchtliche innere Magnetfelder erzeugt, die das äußere Feld verstärken oder schwächen. Größe und Richtung der dadurch hervorgerufenen isotropen Verschiebung (Tieffeld- oder Hochfeldverschiebung) stellen ein Maß für die SPINDICHTE-DELOKALISIERUNG dar.

Erfolgt dabei die Übertragung freier Spindichte[57] des Zentralions zu den jeweiligen Kernen über Bindungen innerhalb des Moleküls, und hierfür kommen sowohl σ - als auch π - Bindungen in Betracht, so spricht man von der FERMI - KONTAKTVERSCHIEBUNG.

Zusätzlich zu dieser Kontaktverschiebung muß eine PSEUDO - KONTAKTVERSCHIEBUNG berücksichtigt werden, welche durch klassische Wechselwirkung von magnetischen Dipolen (Kern, Elektron) durch den Raum hervorgerufen wird.
Pseudokontaktverschiebungen treten nur dann auf, wenn das Molekül magnetische Anisotropie besitzt, das heißt, in Richtung der magnetischen Hauptachsen unterschiedliche Suszeptibilitäten aufweist. Der Beitrag dieses dipolaren Shifts zur Gesamtverschiebung hängt von der Größe der magnetischen Anisotropie und der räumlichen Lage des betrachteten Kerns bezüglich des Metallions als Träger der ungepaarten Elektronen sowie den magnetischen Hauptachsen des Moleküls ab.
Dem Pseudokontakt - Shift wird jedoch in den meisten Fällen der bis heute untersuchten Nickel(II)-komplexe nur eine untergeordnete Bedeutung beigemessen[58].
Auch für die Thiophosphinsäureamidonickel(II)-komplexe 6 j-o ist davon auszugehen, daß der Pseudokontakt - Shift gegenüber dem Kontakt - Shift vernachlässigt werden kann.
Gestützt wird diese Annahme durch die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen $\delta(^{1}H)$ und $\delta(^{31}P)$ der Verbindung 6 m , die, wie hier vorweggenommen, strenges CURIE - Verhalten zeigen.
In den Fällen, in denen ein Gleichgewicht zwischen planarer und tetraedrischer Species vorliegt, wird die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen durch die Gleichung von BLOEMBERGEN[59] wiedergegeben.

Die Gleichung von BLOEMBERGEN (Gl. 16) stellt auch gleichzeitig die Grundlage für eine thermodynamische Charakterisierung des genannten Gleichgewichts dar.

$$\frac{\Delta \upsilon_i^{iso}}{\upsilon_0} = - A_i \frac{\gamma_E \; g \; \beta \; S(S+1)}{\gamma_N \quad 6 \; S \; k \; T} N_T \qquad \text{(Gl. 16)}$$

Hierin bedeuten:

A_i : Elektron-Kern-Kopplungskonstante, ein Maß für die Elektron-Kern-Hyperfeinwechselwirkung, proportional dem Quadrat der Spindichte $|\psi_i|^2$

$$A_i = 8/3 \, \pi \, \gamma_N \, h \, g \, \beta \, |\psi_i|^2$$

γ_E, γ_N : gyromagnetisches Verhältnis von Elektron bzw. Kern

g : LANDÉ - Faktor

$$g = \mu_{eff} / \left[S(S+1) \right]^{1/2}$$

β : BOHRSCHES Magneton

S : Gesamtspin

k : BOLTZMANNSCHE Konstante

N_T : Molenbruch des tetraedrischen Isomers

$$N_T = \mu_{eff}^2(\text{Lösung}) \; / \; \mu_{eff}^2(T)$$

$$N_T = \left[\exp.(\Delta G \; / \; RT) + 1 \right]^{-1}$$

$$\Delta G = - RT \ln K \qquad \ln K = - (\Delta G \; / \; RT)$$

$$K = N_T \; / \; N_P$$

Ist mit $\mu_{eff}(T)$ das magnetische Moment des tetraedrischen Isomers bekannt ($\mu_{eff}(T)$ am Festkörper gemessen), läßt sich die freie Enthalpie ΔG des Gleichgewichts berechnen und damit auch die Gleichgewichtskonstante K.

Liegt nur das tetraedrische Isomer vor, so wird in Gl. 16 $N_T = 1$ und die Kontaktverschiebung eine lineare Funktion der inversen Temperatur[58].

Sie verhält sich somit analog zur Suszeptibilität.

Abweichungen von dieser linearen Abhängigkeit sind demnach ein weiteres Indiz für das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen planarer und tetraedrischer Species.

Unter letzterem Aspekt wurden die nachstehend beschriebenen Untersuchungen durchgeführt.

4.4.1 ^{31}P - NMR - Spektren

In den vorausgegangenen Untersuchungen zur Strukturaufklärung der Nickel(II)-komplexe 6 j-o hatte es sich gezeigt, daß diese in Lösung bis auf eine Ausnahme in einem Gleichgewicht zwischen tetraedrischem und planarem Isomer vorliegen. Lediglich 6 m besitzt eine rein tetraedrische Struktur.

Da im Falle paramagnetischer Nickel(II)-komplexe eine starke Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen zu erwarten ist[58], lag es nahe, temperaturabhängige Messungen von $\delta(^{31}P)$ durchzuführen.
Zunächst fällt die beträchtliche Spannweite der chemischen Verschiebungen $\delta(^{31}P)$ von 116 ppm bis 633 ppm bei Raumtemperatur auf (Tab. 15). Damit zeigt sich auch hier wieder der große Einfluß des Substituenten R auf die Eigenschaften der Komplexe 6 .
Mit $\delta(^{31}P)$ = 633 ppm besitzt 6 m (R = Bu^t) die größte chemische Verschiebung. Es folgen 6 l und 6 n (R = Pr^i, Hex^c) mit 486 ppm beziehungsweise 450 ppm. Selbst 6 o (R = Ph) weist noch eine relativ hohe Tieffeldverschiebung mit $\delta(^{31}P)$ = 252 ppm auf.

T [K]	$\delta(^{31}P)$ [ppm]					
	R: Me 6 j	Et 6 k	Pr^i 6 l	Bu^t 6 m	Hex^c 6 n	Ph 6 o
373	164	208	396	482	376	224
353	151	188	416	515	394	231
333	138	170	439	547	413	239
313	127	151	463	587	432	246
293	116	132	486	633	450	252
273	107	116	509	699	466	258
253	100	104	518	779	469	261
233	95	95	505	847	445	262
213	91	90	437	944	386	257
193	90	88	335	1031	287	244
183	90	87	267	1066	219	232

Tab. 15 Chemische Verschiebungen $\delta(^{31}P)$ der Komplexe $[Et_2P(S)NR]_2$ Ni 6 j-o in Abhängigkeit von der Temperatur, 0.1 M in Toluol

Die im Vergleich zu den Amiden 4 (vgl. Tab. 1, S. 10) außergewöhnlich hohen chemischen Verschiebungen $\delta(^{31}P)$ der Nickel(II)-komplexe 6 l-o , sowie die relativ großen Halbwertsbreiten der Signale lassen sich auf einen erheblichen Kontakt - Shift zurückführen, bedingt durch die beiden ungepaarten Elektronen des Nickel(II).

Aus Abbildung 18, sowie dem CURIE - PLOT, welcher die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung $\delta(^{31}P)$ von der inversen Temperatur wiedergibt (Abb. 19), geht eindeutig hervor, daß nur 6 m (R = Bu^t) CURIE - Verhalten, das heißt eine lineare Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der inversen Temperatur, im gesamten Meßbereich aufweist.
6 m liegt demnach ausschließlich tetraedrisch vor.
Bei drei weiteren Komplexen, nämlich 6 l , 6 n und 6 o (R = Pr^i, Hex^c und Ph) macht sich bei einer Temperatur unterhalb von ca. 260 K das Auftreten des planaren Isomers im Gleichgewicht bemerkbar, erkenntlich an der Abweichung vom CURIE - Verhalten. Am wenigsten ausgeprägt ist dieser Verlauf bei 6 o (R = Ph).
Völlig abweichend ist das Verhalten von 6 j und 6 k (R = Me, Et). Die wesentlich geringere chemische Verschiebung $\delta(^{31}P)$ und deren Konstanz unterhalb 250 K läßt in beiden Fällen auf das ausschließliche Vorliegen der planaren Form in diesem Temperaturbereich schließen.

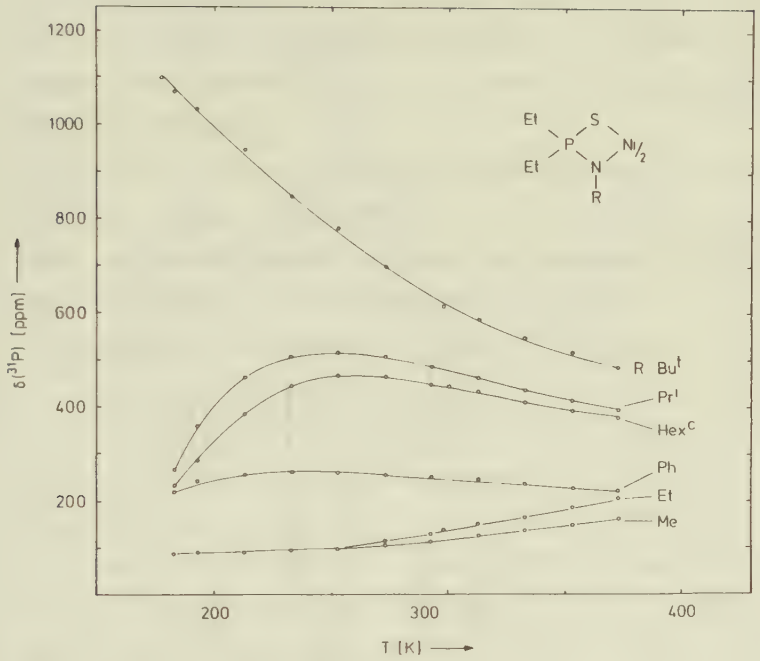


Abb. 18 Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen $\delta(^{31}P)$ der Komplexe $[Et_2P(S)NR]_2$ Ni 6 j-o , 0.1 M in Toluol

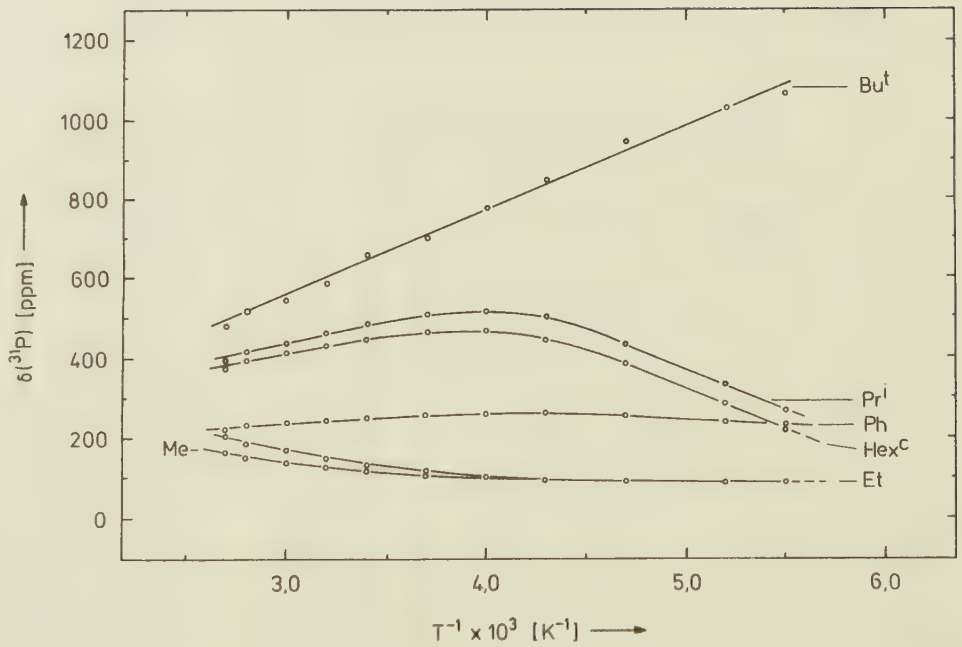


Abb. 19 Chemische Verschiebungen $\delta(^{31}P)$ von $[Et_2P(S)NR]_2Ni$ 6 j-o in Abhängigkeit von der inversen Temperatur, 0.1 M in Toluol

Erst oberhalb von ca. 250 K zeigt sich im Falle der Nickel(II)-komplexe 6j und 6k in den NMR - Spektren der Einfluß des paramagnetischen tetraedrischen Isomers, das jedoch nur einen geringen Anteil am Gleichgewicht haben dürfte; denn $\delta(^{31}P)$ bleibt im Vergleich zu den anderen Nickel(II)-thiophosphinsäureamidokomplexen 6 weiterhin relativ gering und der Kurvenanstieg ebenfalls.
Die Tatsache, daß nur eine einzige Resonanz beobachtet wird, obwohl in den Lösungen ein Gleichgewicht zweier Species vorliegt, dürfte mit einem schnellen Strukturwechsel innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs zusammenhängen.
Dieser führt zu einem mittleren Signal[58], gemäß:

$$\delta(^{31}P) = N_T \delta_T + N_P \delta_P$$

Die Ergebnisse der ^{31}P - NMR - Messungen bestätigen somit die der magnetischen Messungen (Kap. IV.4.1), denen zufolge der Komplex 6m tetraedrisch ist, während in den Lösungen der übrigen Nickel(II)-komplexe 6 ein Isomerengleichgewicht vorliegt, dessen Lage von der Temperatur abhängt.

4.4.2 ^1H - NMR - Spektren

Bei der ^1H - NMR - Spektroskopie paramagnetischer Komplexe sollten, ähnlich einfach wie bei diamagnetischen Verbindungen, Anzahl und Lage sowie Intensität der Resonanzsignale deren Zuordnung zu einzelnen Strukturelementen im Molekül ermöglichen.

Die großen überwiegend durch Kontaktwechselwirkungen verursachten Verschiebungen der ^1H - Kerne erleichtern die Zuordnung, geht man davon aus, daß der isotrope Shift in der Regel vom Abstand des Kerns vom paramagnetischen Metallion abhängt. Nachteilig für die Interpretation der Spektren kann sich jedoch die fehlende Feinstruktur der Signale infolge der Linienverbreiterung auswirken[58].

Andererseits lassen sich aufgrund ihrer relativ großen Halbwertsbreite die Signale paramagnetischer Komplexe leicht von denen des Lösungsmittels sowie eventuell vorhandener diamagnetischer Zersetzungsprodukte unterscheiden (Abb. 20).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die ^1H - NMR - Spektren der Nickel(II)-komplexe 6j , 6l und 6m (R = Me, Pr^i, Bu^t) gemessen. Da diese Verbindungen tetraedrisch, beziehungsweise in einem Gleichgewicht mit unterschiedlich großem tetraedrischen Anteil vorliegen, ist auch für die ^1H - Resonanzen eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit zu erwarten.

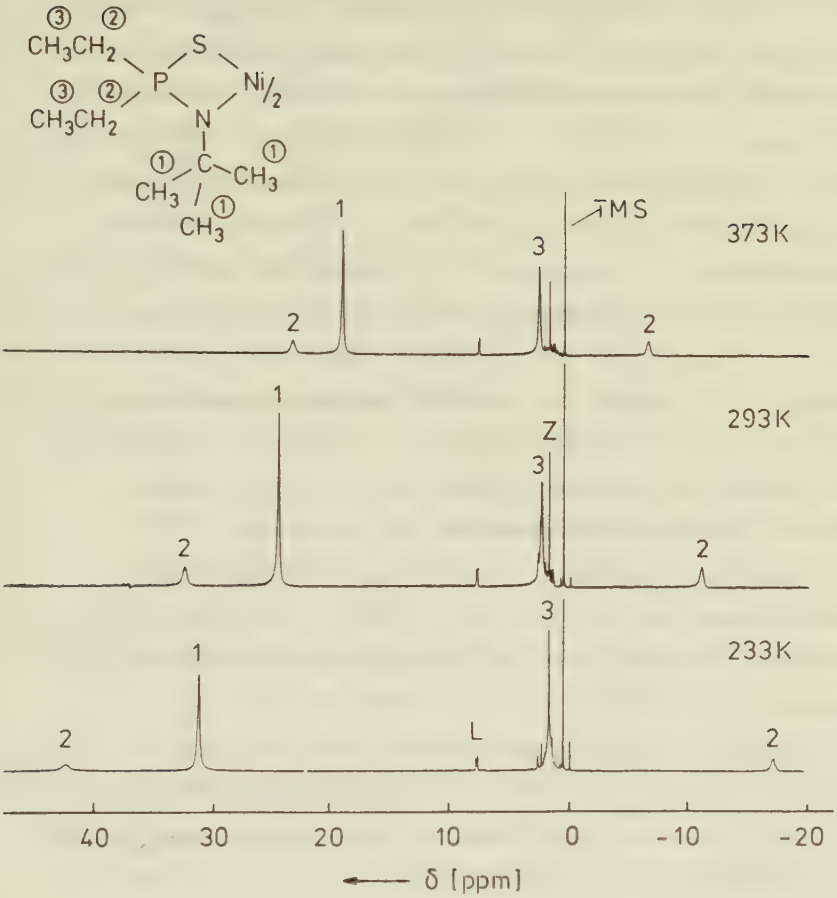


Abb. 20 ^1H - NMR - Spektrum von $[Et_2P(S)NBu^t]_2$ Ni 6 m bei verschiedenen Temperaturen, 0.06 M in $[D_8]$Toluol, Z = Zersetzungsprodukt (Ligand), L = Lösungsmittel

Im ^1H - NMR - Spektrum von $[Et_2P(S)NBu^t]_2$ Ni 6 m (Abb. 20) sind vier Signale zu beobachten, die aufgrund der eingangs erwähnten Linienverbreiterung keine Feinstruktur aufweisen.
Es zeigte sich, daß die vom Koordinationszentrum am weitesten entfernten Methylprotonen (3) nur einen schwachen paramagnetischen Shift aufweisen (Tab. 16). Sie liegen nämlich in einem Bereich, in welchem man bei diamagnetischen Verbindungen für gewöhnlich die Resonanzen von Methylprotonen findet.
Für die Protonen der dem Koordinationszentrum benachbarten Tert.-butyl - Gruppe (1) erscheint dagegen im Spektrum ein relativ stark tieffeldverschobenes Signal bei 23.8 ppm (293 K).
Die beiden verbleibenden Signale bei 31.4 und - 11.8 ppm (293 K) sind den Methylenprotonen (2) zuzuordnen.
Es zeigte sich nämlich im Falle achiraler Alkylphosphorverbindungen des Typs $(CH_3-CH_2-)_2P(X)Y$, daß die Methylenprotonen innerhalb einer CH_2 - Gruppe magnetisch nichtäquivalent sind[60].
Allerdings ist die hier beobachtete Nichtäquivalenz der Methylenprotonen (2) mit $\Delta\delta$ = 43.2 ppm ungewöhnlich groß.
Die entsprechenden Werte diamagnetischer Verbindungen liegen um den Faktor ~ 100 niedriger[60].
Welches Signal dem jeweiligen Proton innerhalb der Methylengruppe zuzuweisen ist, muß beim derzeitigen Kenntnisstand offenbleiben.

T [K]	$\delta(^1H)$ [ppm]			
	$(CH_3)_3C$-	$CH_3\underline{CH_2}$-		$\underline{CH_3}CH_2$-
382	17.8	21.5	- 6.5	2.1
373	18.3	22.3	- 6.9	2.1
353	19.3	24.1	- 7.8	2.1
333	20.4	26.1	- 8.9	2.0
313	21.8	28.4	-10.1	1.9
273	25.7	34.7	-13.5	1.6
253	28.0	38.1	-15.7	1.3
233	30.8	41.9	-18.2	1.1
213	34.7	46.5	-21.7	0.9
193	38.1	53.3	-24.8	0.9
183	41.1	56.2	-27.5	0.9

Tab. 16 Chemische Verschiebungen $\delta(^1H)$ von 6 m in Abhängigkeit von der Temperatur, 0.05 M in $[D_8]$ Toluol

Die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen $\delta(^1H)$ entspricht der, die auch bei der Messung der ^{31}P - Resonanzen festgestellt wurde. So zeigen sowohl die ^1H - Resonanzen der Methylenprotonen (2) als auch die Signale der Tert.-butyl - Gruppe (1) im gesamten Temperaturbereich CURIE - Verhalten (Abb. 21). Es fällt auf, daß die Signale der Methylenprotonen mit steigender Temperatur sowohl eine Hochfeld- als auch eine Tieffeldverschiebung aufweisen.

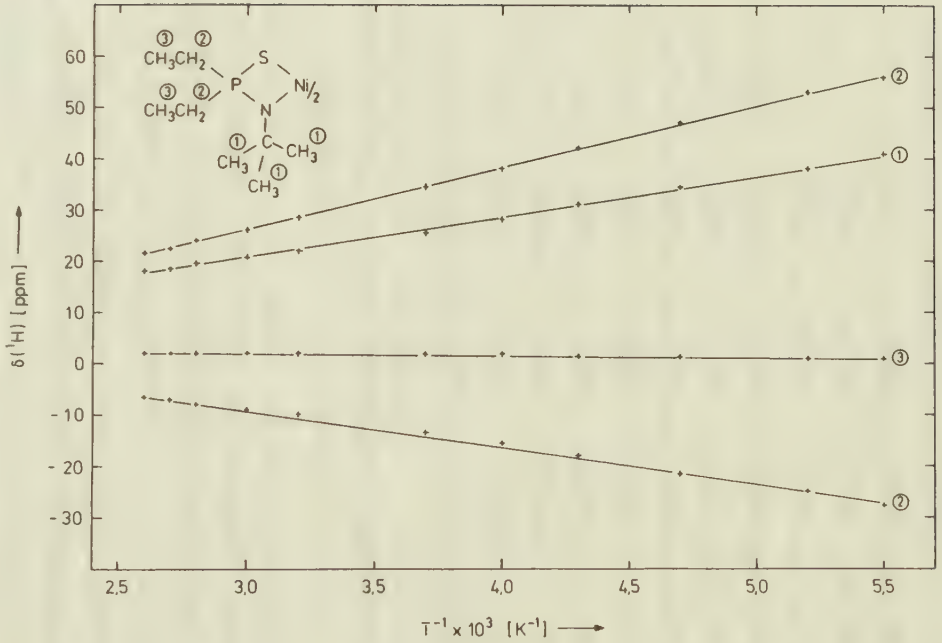


Abb. 21 Chemische Verschiebungen $\delta(^1H)$ von $[Et_2P(S)NBu^t]_2$ Ni 6 m in Abhängigkeit von der inversen Temperatur, 0.05 M in $[D_8]$ Toluol

Da die Methylprotonen (3) von 6 m nur einem sehr geringen paramagnetischen Einfluß unterliegen, zeigt auch das ihnen zugewiesene Resonanzsignal bezüglich seiner Lage nur eine geringe Temperaturabhängigkeit (Tab. 16).
Nach Gleichung 16, die bei tetraedrischen Verbindungen eine lineare Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen von der inversen Temperatur fordert, bestätigen damit auch die temperaturabhängig gemessenen ^1H - Resonanzen die tetraedrische Struktur von $[Et_2P(S)NBu^t]_2$ Ni 6 m .

Im ^1H - NMR -Spektrum von $[Et_2P(S)NPr^i]_2$ Ni 6 l (Abb. 22) fällt zunächst die außerordentlich stark tieffeldverschobene Resonanz $\delta(^1H)$ = 220 ppm (293 K) auf, die dem Proton (1) der Isopropylgruppe zugeordnet wird. Die Größe der Tieffeldverschiebung ist jedoch nicht überraschend, wenn man die Nähe dieses Protons zum Koordinationszentrum berücksichtigt.
Die Methylprotonen (2) der Isopropylgruppe geben Anlaß zu einem breiten Signal bei ca. 13 ppm (Tab. 17).
Wie bei 6 m offenbart sich die Nichtäquivalenz der Methylenprotonen (3) durch ein tieffeldverschobenes Signal bei 25 ppm sowie ein hochfeldverschobenes Signal bei - 8 ppm. Die Größe der Nichtäquivalenz beträgt im Falle von 6 l jedoch nur noch 33 ppm (293 K). Das den Methylprotonen (4) zugeordnete Signal bei ca. 1.4 ppm zeigt wiederum nur eine geringe paramagnetische Verschiebung.

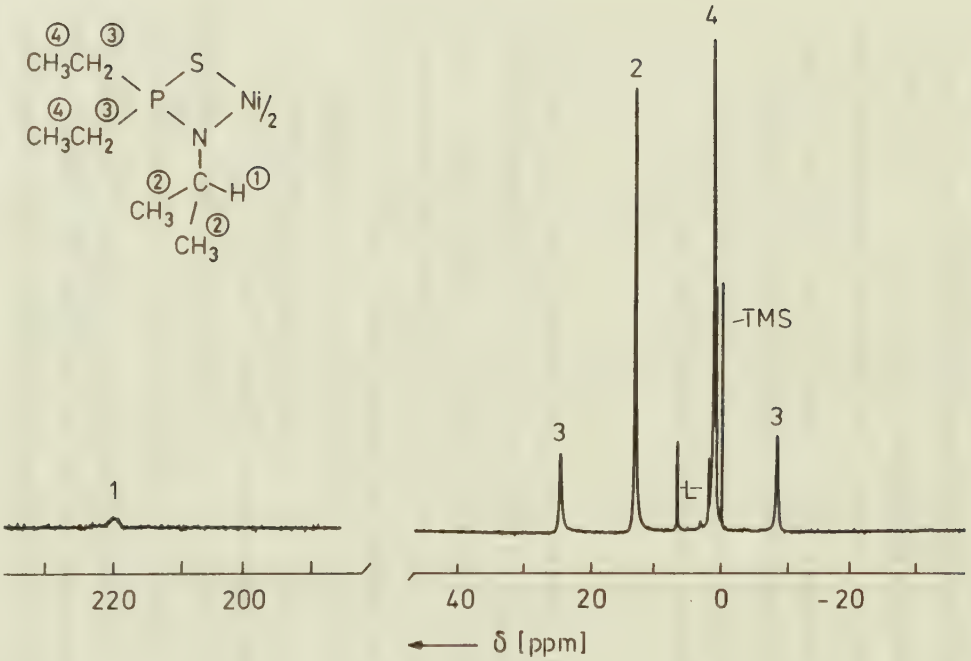


Abb. 22 ^1H - NMR - Spektrum von $[Et_2P(S)NPr^i]_2$ Ni 6 l bei 293 K, 0.1 M in $[D_8]$ Toluol, L = nichtdeuteriertes Toluol

T [K]	δ(^{1}H) [ppm]				
	$(CH_3)_2\underline{CH}$-	$(\underline{CH_3})_2CH$-	$CH_3\underline{CH_2}$-		$\underline{CH_3}CH_2$-
373	183.1	11.8	19.5	- 5.2	1.6
353	191.8	12.3	21.0	- 6.0	1.6
333	201.0	12.8	22.4	- 6.8	1.6
313	211.1	13.3	24.0	- 7.8	1.4
301	216.0	13.6	25.0	- 8.4	1.4
273	228.9	14.3	27.3	-10.2	1.2
253	233.5	14.7	28.5	-11.2	1.1
233	230.0	14.6	28.6	-12.0	0.9
213	212.2	13.8	26.7	-11.9	0.8
193	168.5	11.4	21.6	-10.1	0.7
183	-	9.2	17.0	- 8.1	0.8

Tab. 17 Chemische Verschiebungen δ(^{1}H) von 61 in Abhängigkeit von der Temperatur, 0.09 M in [D_8] Toluol

Wie aus dem CURIE - Plot (Abb. 23) deutlich hervorgeht, zeigen die chemischen Verschiebungen δ(^{1}H) bis zu einer Temperatur von ca. 260 K (entsprechend 3.8×10^{-3} K^{-1} für 1/T) ein CURIE - Verhalten, das heißt bis zu dieser Temperatur ist eine rein tetraedrische Struktur für 61 anzunehmen.

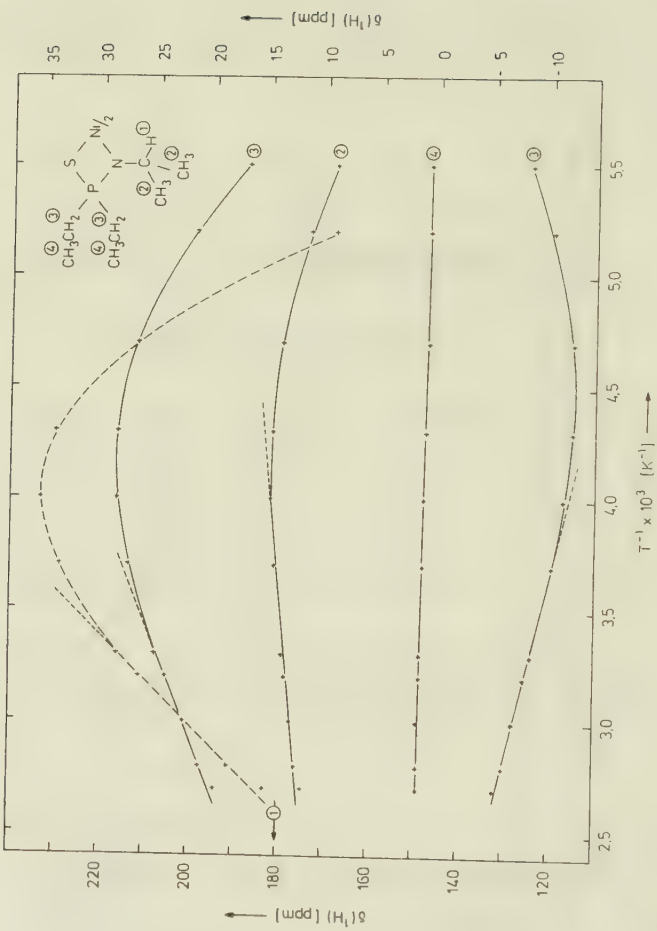


Abb. 23 Chemische Verschiebungen $\delta(^1H)$ von $[Et_2P(S)NPr^i]_2$ Ni 6 1
in Abhängigkeit von der inversen Temperatur, 0.09 M in $[D_8]$ Toluol

Mit weiter sinkender Temperatur nehmen die $\delta(^1H)$ - Werte ab, mit Ausnahme wiederum eines den Methylenprotonen (3) zugeordneten Signals, dessen $\delta(^1H)$ - Werte größer werden.
Die Methylprotonen (4) weisen entsprechend ihrer Lage zum Koordinationszentrum eine schwache Temperaturabhängigkeit ihrer ^1H - Resonanz auf (Tab. 17).
Dieses Verhalten gleicht dem, das bereits bei den ^{31}P - NMR - Untersuchungen von $[Et_2P(S)NPr^i]_2$ Ni 6 l festgestellt wurde und läßt sich nur mit der Zunahme der planaren Form im Gleichgewicht PLANAR $\rightleftharpoons$ TETRAEDRISCH bei abnehmender Temperatur erklären.

Obwohl $[Et_2P(S)NMe]_2$ Ni 6 j im untersuchten Temperaturbereich überwiegend planar vorliegt (vgl. Kap. IV.4.1), machen sich doch bereits bei tiefen Temperaturen tetraedrische Anteile im Gleichgewicht PLANAR $\rightleftharpoons$ TETRAEDRISCH kernresonanzspektroskopisch deutlich bemerkbar.
Mit steigender Temperatur erhöht sich der tetraedrische Anteil und verursacht auch hier erhebliche paramagnetische Verschiebungen $\delta(^1H)$, die in nachfolgender Tabelle 18 aufgeführt sind.
Abbildung 24 gibt das bei 373 K aufgenommene ^1H - NMR - Spektrum von 6 j wieder.

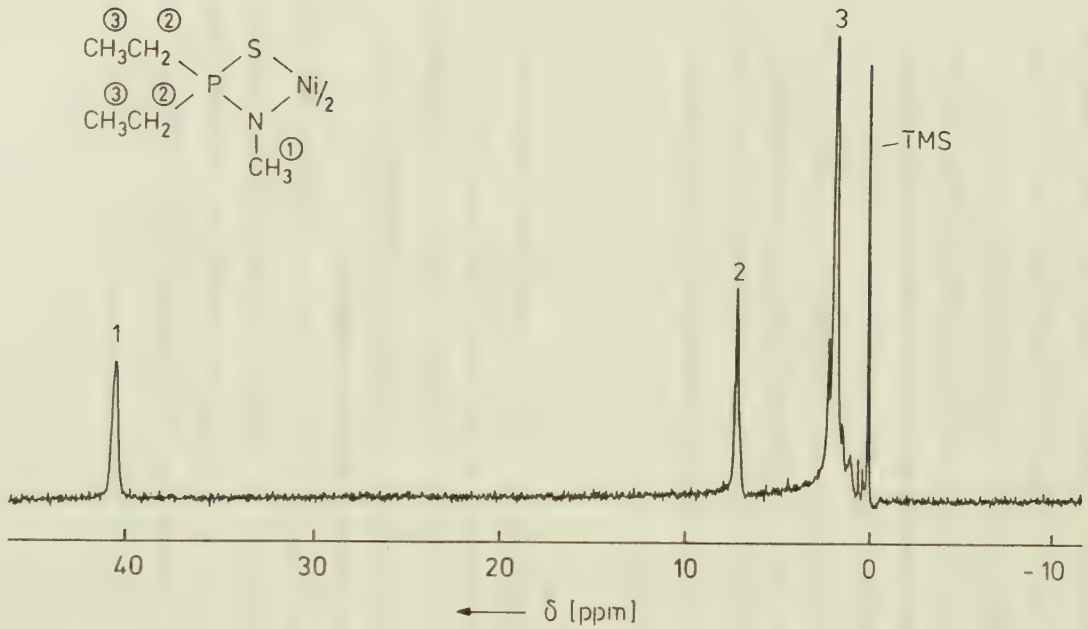


Abb. 24 ^1H - NMR - Spektrum von $[Et_2P(S)NMe]_2$ Ni 6j bei 373 K, 0.07 M in $[D_8]$ Toluol

T [K]	$\delta(^1H)$ [ppm]		
	$\underline{CH_3}N-$	$CH_3\underline{CH_2}-$	$\underline{CH_3}CH_2-$
383	43.5	7.4	1.8
373	40.5	7.0	1.7
353	34.7	6.3	1.6
333	28.5	5.6	1.6
313	24.2	4.9	1.5
298	21.7	4.7	1.5
273	14.9	3.4	1.5
253	10.5	1.8	1.1
233	6.8	-	-

Tab. 18 Chemische Verschiebungen $\delta(^1H)$ von 6j in Abhängigkeit von der Temperatur, 0.07 M in $[D_8]$ Toluol

Die Zuordnung der einzelnen Signale zu entsprechenden Strukturelementen von 6j ist insofern etwas problematischer, als im Gegensatz zu den bisher diskutierten Spektren von 6m und 6k die magnetische Nichtäquivalenz der Methylenprotonen (2) aus den Spektren von 6j zunächst nicht hervorgeht. Den Methylenprotonen (2) kann lediglich ein einziges breites Signal bei 7.0 ppm (373 K) zugewiesen werden.

Wenn man allerdings davon ausgeht, daß die Nichtäquivalenz im Falle des überwiegend planaren diamagnetischen 6 j nicht so groß ist, wie bei den tetraedrischen Nickel(II)-komplexen 6 l und 6 m , könnte ein zu postulierendes zweites hochfeldverschobenes Signal durch das von den Methylprotonen (3) verursachte breite Signal bei ca. 1.7 ppm verdeckt sein.
Die hohe Intensität dieses Signals scheint diese Vermutung zu bestätigen.
Die dem Koordinationszentrum benachbarten Methylprotonen (1) geben Anlaß zu dem am weitesten tieffeldverschobenen Signal bei ca. 40 ppm (373 K).

Wie aus Abbildung 25 hervorgeht, weisen die Methylprotonen (1) und die Methylenprotonen (2) eine ähnliche Abhängigkeit ihrer ^{1}H - NMR - Resonanzen von der inversen Temperatur auf, wie sie bei den ^{31}P - NMR - Untersuchungen gefunden wurde .
Im Einklang mit der Zunahme der tetraedrischen Species im Gleichgewicht PLANAR $\rightleftharpoons$ TETRAEDRISCH im gesamten Temperaturbereich nehmen auch die $\delta(^{1}H)$ - Werte zu.
In diesem Fall liegt naturgemäß auch keine CURIE - Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen $\delta(^{1}H)$ von der Temperatur vor.

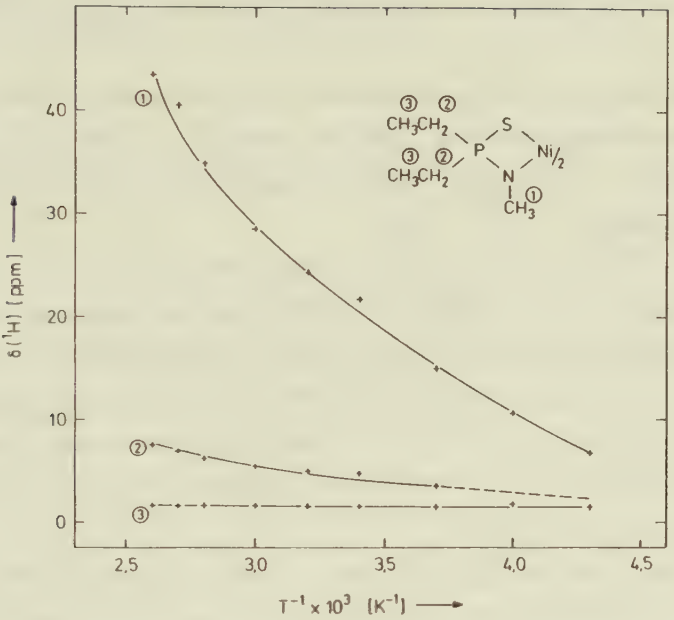


Abb. 25 Chemische Verschiebungen δ(¹H) von 6 j in Abhängigkeit von der inversen Temperatur,
0.07 M in [D_8] Toluol

4.5 Schlußfolgerungen

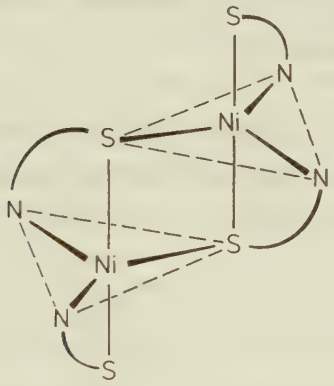
Die Frage nach der Struktur der in dieser Arbeit beschriebenen Nickel(II)-komplexe $[Et_2P(S)NR]_2$ Ni **6 j-o**

PLANAR ——— TETRAEDRISCH ——— OKTAEDRISCH

läßt sich aufgrund der Untersuchungsergebnisse, die mittels verschiedener Methoden erhalten wurden (vgl. Kap. IV.1 sowie Kap. IV.2 und Kap. IV.4) zusammenfassend folgendermaßen beantworten:

1. Die Verbindung **6 m** (R = Bu^t) besitzt sowohl im Festkörper als auch in Lösung eine rein tetraedrische Struktur.
2. Eine tetraedrische Struktur ist im kristallinen Zustand auch für **6 n** (R = Hex^c) anzunehmen. In Lösung jedoch unterliegt **6 n** einem Gleichgewicht zwischen tetraedrischer und planarer Form.
3. Im Falle von **6 l** (R = Pr^i) liegt in Lösung ebenfalls ein Gleichgewicht zwischen tetraedrischer und planarer Form vor, welches dem magnetischen Moment zufolge, auch im Festkörper existiert.
4. **6 o** (R = Ph) ist im festen Zustand planar und unterliegt in Lösung dem Gleichgewicht PLANAR ⟸ TETRAEDRISCH .
5. Kristallines **6 j** (R = Me) ist paramagnetisch und als einziger der hier besprochenen Nickel(II)-komplexe **6** von rotbrauner Farbe.

Möglicherweise erreicht das Nickel(II) im Festkörper eine höhere Koordinationszahl, wahrscheinlich die Koordinationszahl 5. Auch für 6 j ist eine Struktur, wie sie für den dimeren Bis(N-methylsalicylaldiminato)nickel(II)-komplex postuliert wurde (vgl. Abb. 17 a, S. 81), zu diskutieren:



In verdünnter Lösung liegt 6 j monomer vor.
Das relativ geringe magnetische Moment des gelösten 6 j weist auf eine überwiegend planare Struktur in Lösung hin. Jedoch ist die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts (d.h.: Zunahme des tetraedrischen Isomers mit steigender Temperatur) wesentlich geringer als in den anderen Fällen.

6. 6 k (R = Et) gleicht, abgesehen von der Farbe des Festkörpers, in seinem Verhalten dem Komplex 6 j .

Einige der Nickel(II)-komplexe $[Et_2P(S)NR]_2$ Ni 6 zeigen somit das sogenannte anormale Verhalten[30,31], aufgrund dessen sie keinem diskreten Strukturtyp zugeordnet werden können. Ein solches Verhalten, das bei einer Reihe von Nickel(II)-komplexen beobachtet wurde, kann auf folgenden strukturellen Veränderungen beruhen:

1. Aufweitung der Koordinationssphäre im Falle planarer Komplexe und Bildung von fünf- beziehungsweise sechsfach koordinierten Komplexen:

Beispiele hierfür sind die LIFSCHITZSCHEN Salze: $[NiL_2]^{2+}$ (L = substituierte Ethylendiamine) [61].

2. Assoziation tetrakoordinierter Komplexe
So führt die Dimerisierung von Bis[N-methylsalicyl-aldiminato]nickel(II) zu pentakoordiniertem Nickel(II) [56] und die Trimerisierung von Nickel(II)acetylacetonat zu oktaedrischer Koordination[50] (siehe Abb. 17, S. 81).

3. Gleichgewicht zwischen planarer und tetraedrischer Struktur

   Als Beispiele sind unter anderem Salicylaldiminatokomplexe und bestimmte Phosphankomplexe zu nennen[52,58].

   Im kristallinen $Ni[(C_6H_5CH_2)(C_6H_5)_2P]_2Br_2$ liegen planare und tetraedrische Form nebeneinander vor[34].

Auf ein Gleichgewicht PLANAR $\rightleftharpoons$ TETRAEDRISCH ist auch das anormale Verhalten zurückzuführen, das bei einigen der hier beschriebenen Nickel(II)-komplexe 6 beobachtet wurde. Die Bevorzugung der tetraedrischen Struktur bei Liganden mit sperrigen Substituenten R am Stickstoff, wie sie auch bei den Salicylaldiminatokomplexen gefunden wurde[58], konnte auch in dieser Arbeit aufgezeigt werden.

5. Massenspektren

Einen wesentlichen Beitrag zur Identifizierung und Charakterisierung der Thiophosphinsäureamidokomplexe 6 lieferte die Massenspektrometrie.

Die Verbindungen 6 lassen sich allesamt nach der Elektronenstoßionisationsmethode (EI, 70 eV) vermessen.

In den Tabellen 19 und 20 sind einige der in den Spektren auftretenden, charakteristischen metallhaltigen Bruchstücke aufgeführt.

Es zeigte sich, daß die Molekülionen $[M]^{+\cdot}$ in den Spektren von 6 stets mit hoher Intensität auftreten (Ausnahme: 6 e).

Im Falle der oktaedrischen Metall(III)-komplexe verläuft die bevorzugte Fragmentierung des Molekülions unter Abspaltung eines kompletten Liganden zu einem Fragment $[ML_2]^+$, welches bei den Chrom(III)-komplexen 6 d-f auch den Basispeak darstellt. Ausgehend von diesem Ion: $[ML_2]^+$ scheint jedoch nunmehr eine Fragmentierung innerhalb des Liganden gegenüber einer weiteren direkten Ligandenabspaltung zu einem Ion $[ML]^{+\cdot}$ bevorzugt zu sein.

Auffällig ist in den Spektren auch die unterschiedliche Intensität der charakteristischen Fragmente in Abhängigkeit vom Zentralion. So ist beispielsweise im Spektrum des Vanadin(III)-komplexes 6 c das Molekülion das intensivste Signal.

Komplex		Ion		
		$[M]^{+\cdot}$	$[ML_2]^+$	$[ML]^{+\cdot}$
$[Et_2P(S)NBu^t]_3$ Ti	6 a	23.8	42.3	1.1
$[Et_2P(S)NHex^c]_3$ Ti	6 b	27.1	5.9	-
$[Et_2P(S)NMe]_3$ V	6 c	100.0	78.4	13.7
$[Et_2P(S)NMe]_3$ Cr	6 d	22.6	100.0	11.1
$[Et_2P(S)NBu^t]_3$ Cr	6 e	-	100.0	5.7
$[Et_2P(S)NPh]_3$ Cr	6 f	12.0	100.0	4.0

Tab. 19 Relative Intensitäten (%) charakteristischer metallhaltiger Ionen in den EI - Massenspektren (70 eV) der Komplexe ML_3 6

Erwartungsgemäß hängt die Intensität der Signale von der Art des Substituenten R am Stickstoff ab, wie aus den Spektren der Chrom(III)-komplexe 6 d-f deutlich hervorgeht.
Die gleiche Abhängigkeit dokumentieren auch die Spektren der Metall(II)-komplexe 6 (Tab. 20).

Komplex		Ion		
		$[M]^{+\cdot}$	$[M-15]^{+}$	$[ML]^{+}$
$[Et_2P(S)NMe]_2$ Co	6 g	100.0		11.7
$[Et_2P(S)NEt]_2$ Co	6 h	100.0		7.5
$[Et_2P(S)NBu^t]_2$ Co	6 i	54.2	100.0	-
$[Et_2P(S)NMe]_2$ Ni	6 j	100.0		11.9
$[Et_2P(S)NEt]_2$ Ni	6 k	100.0		6.4
$[Et_2P(S)NPr^i]_2$ Ni	6 l	100.0		10.9
$[Et_2P(S)NBu^t]_2$ Ni	6 m	50.0	100.0	-
$[Et_2P(S)NHex^c]_2$ Ni	6 n	23.6		5.0
$[Et_2P(S)NPh]_2$ Ni	6 o	100.0		66.7
$[Et_2P(S)NMe]_2$ Zn	6 p	100.0		83.8

Tab. 20 Relative Intensitäten (%) charakteristischer metallhaltiger Ionen in den EI - Massenspektren (70 eV) der Komplexe ML_2 6

Im Gegensatz zu den Massenspektren der meisten oktaedrischen Komplexe 6 wird in den Spektren der Metall(II)-komplexe 6 das Molekülion $[M]^{+\cdot}$ durchweg als Basispeak gefunden. Lediglich die Tert.-butyl - substituierten Komplexe des Cobalts und Nickels, 6 i und 6 m sowie der Cyclohexyl-substituierte Nickel(II)-komplex 6 n machen hier eine Ausnahme. In den Spektren von 6 i und 6 m kann das Signal mit der höchsten Intensität auf ein Fragment zurückgeführt werden, das durch die Abspaltung eines Methylradikals aus dem Molekülion entstanden ist.

Auch hinsichtlich ihrer Zerfallsreaktionen weisen die Metall(II)-komplexe 6 gegenüber den Metall(III)-komplexen 6 ein anderes Verhalten auf. Dies sei anhand der Massenspektren zweier Methyl - substituierter Komplexe demonstriert:

Wie aus Abbildung 26 deutlich hervorgeht, zerfällt der Cobalt(II)-komplex 6 g unter Fragmentierung innerhalb des Liganden, wo hingegen im Falle des Chrom(III)-komplexes 6 d ein kompletter Ligand aus dem Molekülion abgespalten wird (Abb. 27).

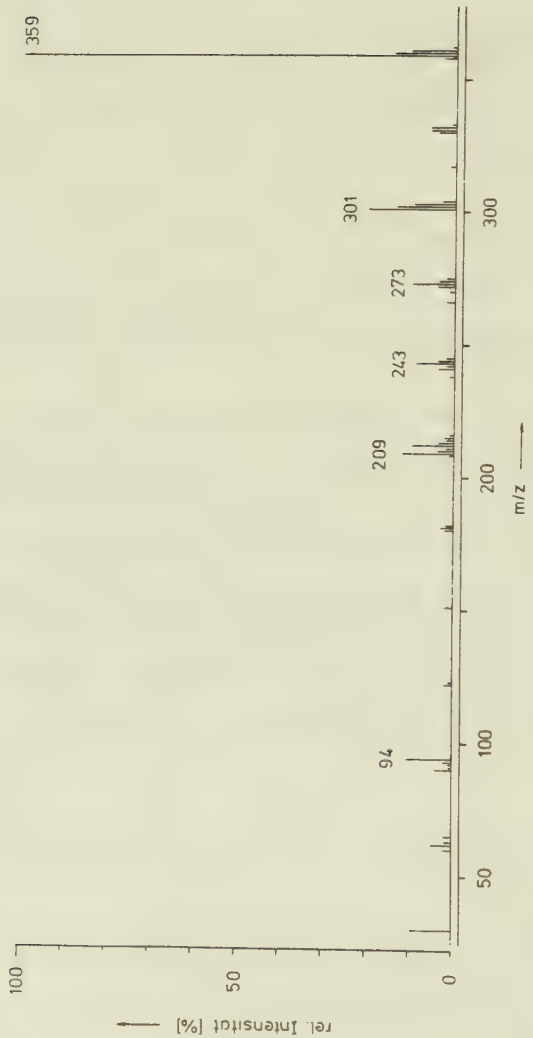


Abb. 26 EI - Massenspektrum (70 eV) von $[Et_2P(S)NMe]_2Co$ 6g

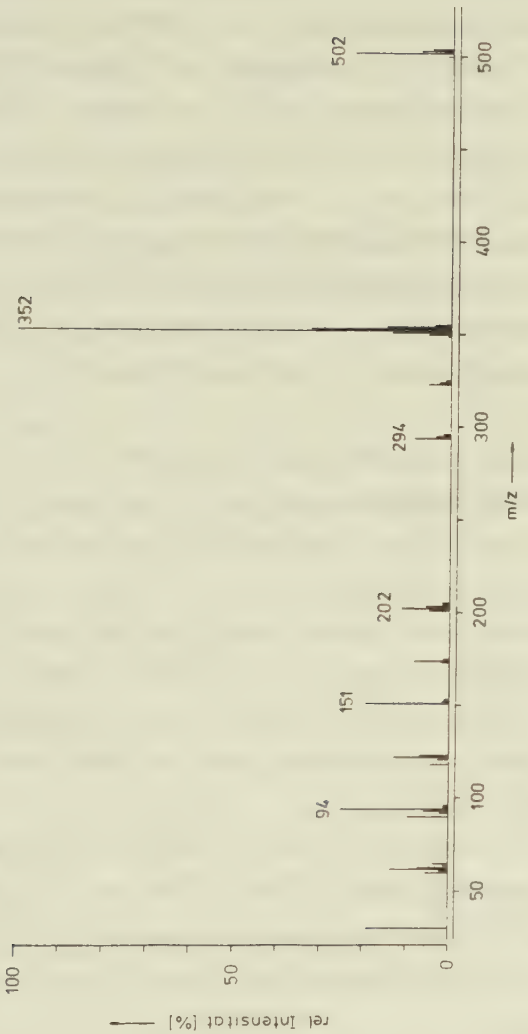


Abb. 27 EI - Massenspektrum (70 eV) von $[Et_2P(S)NMe]_3$ Cr 6 d

Ähnlich fällt ein Vergleich der Massenspektren anderer tetrakoordinierter und oktaedrischer Komplexe 6 aus. Mit relativ hoher Intensität findet sich fast ausnahmslos das Signal für ein Fragment $[ML]^+$. Die Ausnahme bilden wiederum die Tert.-butyl - Verbindungen des Cobalts und Nickels, 6 i und 6 m , in deren Spektren ein entsprechendes Signal fehlt. Erwähnt werden sollte in diesem Zusammenhang die hohe Intensität dieses Bruchstücks $[ML]^+$ im Falle des Phenyl - substituierten Nickel(II)-komplexes 6 o und des Methyl - substituierten Zink(II)-komplexes 6 p .

Darüber hinaus sei darauf hingewiesen, daß in den Spektren der Thiophosphinsäureamidokomplexe 6 ein Signal für den jeweiligen protonierten Liganden $[LH]^{+\cdot}$ mit allerdings unterschiedlicher Intensität auftritt. Dieses Signal kann zwar einerseits aus einer Fragmentierung des Komplexes 6 resultieren, andererseits aber auf Zerfallsreaktionen in der Quelle, wie sie von einigen Autoren beim massenspektrometrischen Zerfall von Metallkomplexen berichtet wurden[62,63], zurückgeführt werden.
Obwohl im vorliegenden Fall auf peinlichsten Feuchtigkeitsausschluß geachtet wurde, ist letztlich auch eine geringfügige hydrolytische Zersetzung der Komplexe 6 , die, wie erwähnt, extrem hydrolyseempfindlich sind, nicht vollständig auszuschließen.

Die Thiophosphinsäureamidokomplexe 6 zeigen somit bezüglich ihrer Massenspektren eine ähnliche Abhängigkeit vom Zentralion wie die Dithiophosphinatokomplexe $[Et_2P(S)S]M/n$, wie ein Vergleich anhand einer kürzlich veröffentlichten Untersuchung über den massenspektrometrischen Zerfall von Dithiophosphinaten[62] zeigt.

Damit dokumentieren auch die Massenspektren, daß die Thiophosphinsäureamidokomplexe 6 eher mit den Dithio- als mit den Monothiophosphinatokomplexen $[R_2P(S)O]M/n$ vergleichbar sind. Letztere lassen sich massenspektrometrisch nicht vermessen. Aufgrund ihrer polymeren Struktur im Festkörper gelangen sie nicht unzersetzt in die Gasphase und man erhält lediglich die Spektren ihrer Zersetzungsprodukte[64].

6. Infrarotspektren

Unter Berücksichtigung der Arbeiten von THOMAS[65] und BÖDEKER[19] lassen sich in den Infrarotspektren der Liganden 4 a-f mit einiger Sicherheit die bei 3200 cm^{-1} bis 3300 cm^{-1} und von 570 cm^{-1} bis 580 cm^{-1} auftretenden Banden den NH - beziehungsweise P=S - Valenzschwingungen zuordnen.
Eine zweifelsfreie Zuordnung der P-N - Valenzschwingung ist nicht möglich, da sie in einem Bereich von ca. 850 cm^{-1} bis 950 cm^{-1} liegt, in dem auch P-C - Absorptionen gefunden werden.
Der Unterschied der Spektren der Thiophosphinsäureamido-komplexe 6 zu den Spektren der Liganden ist gering. Abgesehen davon, daß in den Spektren von 6 naturgemäß die der NH - Valenzschwingung zugeordnete Bande fehlt, sind die Spektren im wesentlichen von den Absorptionen der Liganden 4 geprägt. So bleibt auch die Lage von νP=S nahezu unverändert. Lediglich im Bereich von 300 cm^{-1} bis 500 cm^{-1} treten neue Banden hinzu, die Metall - Schwefel - beziehungsweise Metall - Stickstoff - Valenzschwingungen zuzuordnen sind, da diese für gewöhnlich in diesem Bereich auftreten[66].

Im übrigen findet sich eine vollständige Auflistung der IR - Spektren aller hier erstmalig beschriebenen Verbindungen im Anhang dieser Arbeit.

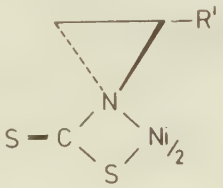
V. Insertionsreaktion mit Schwefelkohlenstoff

Die Insertion von Schwefelkohlenstoff in eine Stickstoff - Metall - Bindung ist eine bereits seit längerem bekannte Reaktion und führt überwiegend zu Dithiocarbamatokomplexen[67]. Auf diese Weise gelang BRADLEY und GITLITZ die Darstellung der bis dahin unbekannten Tetrakis(N,N-dialkyldithiocarbamato)-komplexe des Titan(IV), Vanadin(IV) und Zirkon(IV) aus deren Dialkylamiden[68], gemäß:

$$M(NR_2)_4 + 4\,CS_2 \longrightarrow [R_2NCS_2]_4M \qquad \text{(Gl.17)}$$

M=Ti, Zr; R=Me, Et, nPr
M=V; R=Me, Et

McCORMICK und KAPLAN synthetisierten eine Reihe von Dithiocarbamatokomplexen des Nickel(II) durch direkte Insertion von CS_2 in die Metall - Amid - Bindung von Aminkomplexen[69]. Interessanterweise postulierten McCORMICK et al., daß die aus Aziridinkomplexen des Nickel(II) mit CS_2 gebildeten Insertionsprodukte N,S - koordiniertes Nickel enthalten, ohne dies jedoch zwingend zu beweisen[70]:



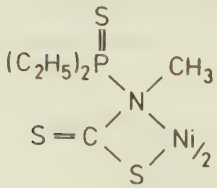
Erst kürzlich berichteten NÖTH und KONRAD über die Synthese von Tris(dimethyldithiocarbamato)aluminium durch Insertion von CS_2 in die Metall - Stickstoff - Bindung von $Al(NMe_2)_3$ [71].

Es lag daher nahe, Schwefelkohlenstoff auch in die relativ instabile Metall - Stickstoff - Bindung der Thiophosphinsäureamidokomplexe 6 zu insertieren. Dies gelang in einfachster Weise durch stöchiometrische Zugabe von CS_2 zu einer Lösung des Nickel(II)-komplexes 6j in Ligroin (Gl. 18).
Man erhält dabei 8 in Form luftstabiler rubinroter Nadeln.

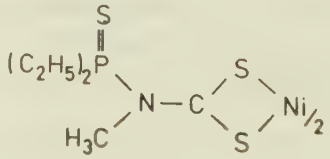
$$[Et_2P(S)NMe]_2Ni \xrightarrow{2\ CS_2} [Et_2P(S)NMeCS_2]_2Ni \quad \text{(Gl.18)}$$

6j 8

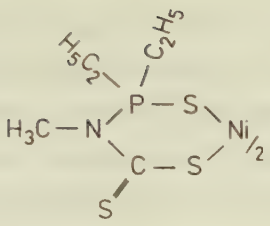
Für den diamagnetischen Komplex 8 sind mehrere Strukturen in Betracht zu ziehen, da der Ligand potentiell ambident ist:



(a)



(b)



(c)

Für eine Struktur (b) mit einem planaren NiS_4 - Chromophor spricht vor allem das Elektronenspektrum von 8 , das weitgehend mit dem des ebenfalls planaren Nickel(II)-dithiocarbamatokomplexes $[Et_2NCS_2]_2$ Ni [72] übereinstimmt. Daß 8 tatsächlich in der Struktur (b) und damit in einer Dithiocarbamatostruktur[73] vorliegt, wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse[74] bestätigt, deren Ergebnis Abb. 28 zeigt.

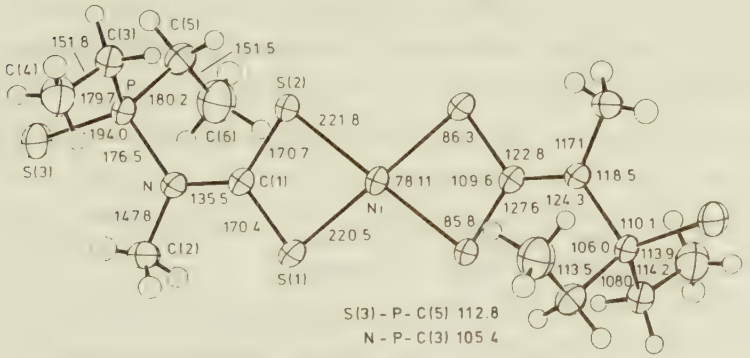
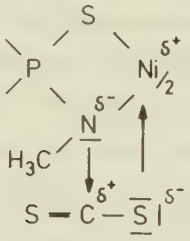


Abb. 28 Molekülstruktur des Nickel(II)-komplexes 8 [74]

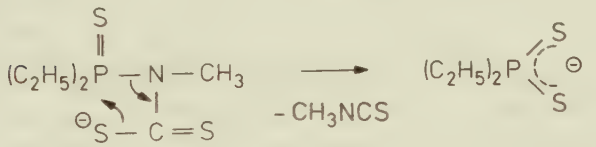
Der Reaktionsmechanismus, der diesen Insertionsreaktionen zugrunde liegt, ist noch nicht eindeutig geklärt[67,75].
Die Bildung von 8 verläuft möglicherweise über einen cyclischen Übergangszustand, der aus einem nucleophilen Angriff des Stickstoffs auf das Kohlenstoffatom des CS_2 resultiert:



Wird bei diesem Mechanismus das CS_2 als Dipol aufgefaßt, kann diese Reaktion auch als 1.2 - Dipolare Addition bezeichnet werden.
Analoge Umsetzungen mit CS_2 führten sowohl im Falle der Bis-Chelate $[Et_2P(S)NR]_2$ Ni 6m und 6n (R = Bu^t, Hex^c) als auch im Falle des Tris-Chelaten $[Et_2P(S)NMe]_3$ Cr 6d nicht zum erwarteten Insertionsprodukt.
Eine mögliche Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten ist wohl in einer stärkeren sterischen Abschirmung des nucleophilen Stickstoffs zu suchen.

Es zeigte sich weiterhin, daß bei dem Versuch, den in 8 vorliegenden, bisher nicht bekannten Liganden $[Et_2P(S)NMeCS_2]^-$ durch eine Insertion von CS_2 in die Lithium - Stickstoff - Bindung von $Et_2P(S)NMeLi$ zu synthetisieren, lediglich das Lithiumsalz der Diethyldithiophosphinsäure $Et_2P(S)SLi$ erhalten werden konnte.

Möglicherweise unterliegt das im Verlauf der Reaktion zunächst gebildete Anion $[Et_2P(S)NMeCS_2]^-$ einer Umlagerung, gemäß:



(Gl. 19)

Das bei der Reaktion entstandene Lithiumsalz $Et_2P(S)SLi$ konnte isoliert und mit $NiCl_2$ zum Bis[diethyldithiophosphinato]nickel(II) [76] umgesetzt werden.

Eine ähnliche Reaktion beobachteten BÖDEKER und ZÄRTNER bei der Umsetzung von Diphenylthiophosphinsäurechlorid mit dem Natriumsalz des Thiobenzamids[77]:

(Gl. 20)

Offenbar ist der freie Ligand $[Et_2P(S)NMeCS_2]^-$ nicht beständig und wird nur durch die Koordination in 8 stabilisiert.

VI. Experimenteller Teil

1. Allgemeine Arbeitsbedingungen

Infolge der außergewöhnlichen Empfindlichkeit der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen erfolgten alle Operationen unter peinlichstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß.
Die verwendeten Lösungsmittel und Ausgangssubstanzen wurden nach Literaturvorschriften[78] sorgfältigst von Wasser und Sauerstoff befreit.
Zur Präparation der Lithiumverbindungen 7 sowie der Komplexe 6 bediente man sich der SCHLENK - Technik[79].
Die Probenvorbereitungen für die physikalisch - chemischen Untersuchungen wurden in einer Glove - Box MB 2000 mit Gasreinigungsanlage der Fa. M. Braun, München, durchgeführt.

Die physikalisch - chemischen Untersuchungen wurden mit folgenden Geräten vorgenommen:

Molmassenbestimmung
Kryoskopiegerät der Fa. Knauer, Berlin (Lösungsmittel: Benzol)

Elektronenspektroskopie
Spectralphotometer DMR 21 der Fa. C. Zeiss, Oberkochem,
UV/VIS - Spectrophotometer Lambda 5 der Fa. Perkin - Elmer,
Lösungsmittel: Toluol (Uvasol® der Fa. Merck, Darmstadt)

^{1}H / $^{31}P\{^{1}H\}$ - NMR

Multikernresonanzspektrometer HX-90 R der Fa. Bruker - Physik, Karlsruhe. Die chemischen Verschiebungen sind auf 85 % H_3PO_4 ($^{31}P\{^{1}H\}$-NMR) und TMS (^{1}H-NMR) bezogen, es gilt positives Vorzeichen bei Tieffeldverschiebung.

Massenspektrometrie

Massenspektrometer MAT 311 A der Fa. Varian, Bremen.
Die Proben wurden über das Direkteinlaßsystem eingeführt.
Im experimentellen Teil sind Molekülionen $M^{+\cdot}$ und charakteristische Fragmente mit ihren relativen Intensitäten, bezogen auf den Basispeak (rel. Int. = 100 %), aufgeführt.
Die Aufnahmebedingungen der EI - Spektren (70 eV) werden durch den Emissionsstrom in µA, die Probentemperatur (PT) sowie die Quellentemperatur (QT) in ^{o}C angegeben.

Magnetische Messungen

Meßanordnung: Magnet B-E 10 C 8 der Fa. Bruker - Physik, Karlsruhe, in Verbindung mit der elektronischen Mikrowaage 4107 der Fa. Sartorius, Göttingen.
Messungen der magnetischen Suszeptibilität bei Raumtemperatur wurden nach den Methoden von FARADAY[80] im Falle paramagnetischer Verbindungen und GOUY[81] bei diamagnetischen Verbindungen durchgeführt.
Die PASCALSCHEN Konstanten zur diamagnetischen Korrektur wurden loc. cit. 82 entnommen.

Infrarotspektroskopie

IR - Spektrometer Modell 283 der Fa. Perkin - Elmer, Bodenseewerk. Die Festsubstanzen wurden als Nujolverreibungen in kapillarer Schichtdicke vermessen. Die Absorptionsbanden des Nujols (Paraffinöl) bei 2900 cm^{-1}, 1460 cm^{-1} und 1380 cm^{-1} sind in den aufgeführten Spektren (siehe Anhang) nicht aufgelistet.

Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunktbestimmungsapparat 510 W der Fa. Büchi, Flawil, Schweiz. Die angegebenen Schmelzpunkte (geschlossenes Röhrchen) sind nicht korrigiert.

Elementaranalysen

C,H,N: Analyzer 263 der Fa. Perkin - Elmer.

Die zur Analyse der übrigen Elemente angewendeten Methoden sind im folgenden tabellarisch zusammengestellt.

Element	Aufschluß	Methode	Lit.
P	PARR - Bombe[83]	$Mg_2P_2O_7$ grav.	84
S	PARR - Bombe[83]	$BaSO_4$ grav.	85
Cr	HNO_3 konz.	iodometrisch	86
Ti	HNO_3 konz	grav.	84
V	HNO_3 konz.	potentiometr.	84
Co, Ni, Zn	HNO_3 konz.	komplexometr.	87

2. Spezielle Meßmethodik zur Bestimmung des magnetischen Moments in Abhängigkeit von der Temperatur

2.1 Suszeptibilitätsmessungen bei Festkörpern nach FARADAY

Die zur temperaturabhängigen Suszeptibilitätsmessung verwendete Versuchsanordnung besteht aus dem Magneten B-M 4 der Fa. Bruker - Physik, Karlsruhe, der elektronischen Mikrowaage Modell: electronic 4411 der Fa. Sartorius, Göttingen und dem Verdampferkryostat NK 3 - 300 in Verbindung mit dem Temperaturregelgerät ER 3 der Fa. Leybold - Heraeus, Köln.

Das auch der temperaturabhängigen Suszeptibilitätsmessung zugrunde liegende Meßprinzip nach FARADAY ist in der Dissertation ROHRBECK ausführlich beschrieben[80]. Deshalb soll an dieser Stelle nur kurz auf das Verfahren eingegangen werden.
Zunächst wurde auch hier eine Eichung des Magneten mit einer Substanz mit bekannter Suszeptibilität vorgenommen.
Die bei verschiedenen Erregungsstromstärken (I = 5, 10, 15 und 20 A) resultierenden Eichkonstanten wurden nach

$$C = \frac{\Delta m'}{m \cdot \chi_{Eichsubstanz}} \qquad \text{(Gl. 21)}$$

mit MOHRSCHEM Salz als Eichsubstanz berechnet.

Die in Gleichung 21 verwendeten Symbole besitzen die übliche, auch in loc. cit. 81 angegebene Bedeutung:

$\Delta m'$ = hinsichtlich des diamagnetischen Anteils R (R: Glaskorrektur von Probengefäß und Aufhängung) korrigierte Massenänderung Δm der Substanz in mg

m = Substanzeinwaage in mg

Mit $\chi_m = 32.3 \cdot 10^{-6}$ $cm^3 g^{-1}$ für das MOHRSCHE Salz[88] wurden folgende Eichkonstanten C ermittelt:

I [A]	Δ m [mg]	R [mg]	Δ m' [mg]	C [g cm^{-3}]
5	1.259	- 0.471	1.730	749
10	4.587	- 1.737	6.324	2738
15	8.984	- 3.434	12.418	5377
20	13.331	- 5.085	18.416	7974

m: 71.5 mg $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6\ H_2O$, Meßtemperatur: 296 K

Die Massensuszeptibilität χ_m der Meßprobe (exemplarisch: $[Et_2P(S)NBu^t]_2$ Ni $\underline{6\,m}$) läßt sich sodann mit Hilfe der Eichkonstanten C bestimmen (Gl. 22).

Im Falle der temperaturabhängigen Messung von χ_m war es unbedingt erforderlich, auch die Glaskorrektur bei den jeweiligen Meßtemperaturen zu bestimmen, da es sich bei der verwendeten Glassorte von Probengefäß und Aufhängung nicht um reinstes Quarzglas handelte.

Die nach

$$\chi_m = \frac{\Delta m'}{m \cdot C} \qquad \text{(Gl. 22)}$$

für $[Et_2P(S)NBu^t]_2$ Ni 6 m bei verschiedenen Meßtemperaturen erhaltenen Massensuszeptibilitäten χ_m sind nachstehend aufgeführt:

I [A]	$\chi_m \times 10^6$ [$cm^3 g^{-1}$]					
	296	240	210	180	120	100 [K]
5	9.980	12.261	14.310	17.052	25.050	29.412
10	9.628	12.006	13.877	16.472	24.201	28.387
15	9.535	11.778	13.601	16.152	23.758	27.833
20	9.452	11.600	13.401	15.909	23.706	28.281
$\overline{\chi_m}$	9.649	11.911	13.797	16.396	24.179	28.281

m: 40.4 mg $[Et_2P(S)NBu^t]_2$ Ni 6 m

Die aus den Mittelwerten der Massensuszeptibilitäten $\overline{\chi_m}$ unter gleichzeitiger Berücksichtigung der diamagnetischen Korrekturen D (D nach PASCAL additiv aus den Atomsuszeptibilitäten ohne Berücksichtigung von Bindungsinkrementen[82], D für $[Et_2P(S)NBu^t]_2$ Ni 6 m : - 306 x 10^{-6} cm^3 mol^{-1}) berechneten Molsuszeptibilitäten χ_M^{korr} beziehungsweise magnetischen Momente μ_{eff} von 6 m sind in Tabelle 4, S. 26, aufgeführt.

2.2 Bestimmung der magnetischen Momente nach EVANS

Die Bestimmung von μ_{eff} in Lösung erfolgte mit Hilfe der ^1H - NMR - Spektroskopie, in Anlehnung an eine Methode von LÖLIGER und SCHEFFOLD[89], erstmalig berichtet von EVANS[51]. Eingehend beschreiben auch FRITZ und SCHWARZHANS die Suszeptibilitätsmessung paramagnetischer Verbindungen mittels der Kernresonanzspektroskopie[90].
Die Methode beruht auf der Verschiebung des Signals einer sogenannten Indikatorsubstanz (Tetramethylsilan TMS) in der zu messenden Lösung (TMS_i) - verursacht durch die paramagnetische Substanz - gegenüber der Lage dieses Signals im reinen Lösungsmittel (TMS_e).

Die nachfolgende Abbildung 29 zeigt exemplarisch das ^1H - NMR - Spektrum von $[Et_2P(S)NPr^i]_2$ Ni **6 l** bei 300 K in $[D_8]$ Toluol mit externem TMS - Indikator.
Deutlich erkennbar ist im Spektrum der Anteil an nichtdeuteriertem Toluol, dessen aromatische und aliphatische Protonen infolge des paramagnetischen Shifts gleichermaßen verschoben werden ($\Delta\nu_L$).

Das magnetische Moment μ_{eff} läßt sich unmittelbar aus der Signalverschiebung $\Delta\nu$ nach

$$\mu_{eff} = a \left[\frac{\Delta\nu \; T}{c} \right]^{1/2} \qquad \text{(Gl. 23)}$$

berechnen.

In Gleichung 23 bedeuten:

a = Gerätekonstante
$a = 2.069 \times 10^{-4}$ $mol^{1/2}$ $K^{-1/2}$ $ml^{-1/2}$ $Hz^{-1/2}$ (90 MHz)

$\Delta\nu$ = $\nu(TMS_i) - \nu(TMS_e)$ in Hz

c = Konzentration in mol ml^{-1}

T = Temperatur in Kelvin

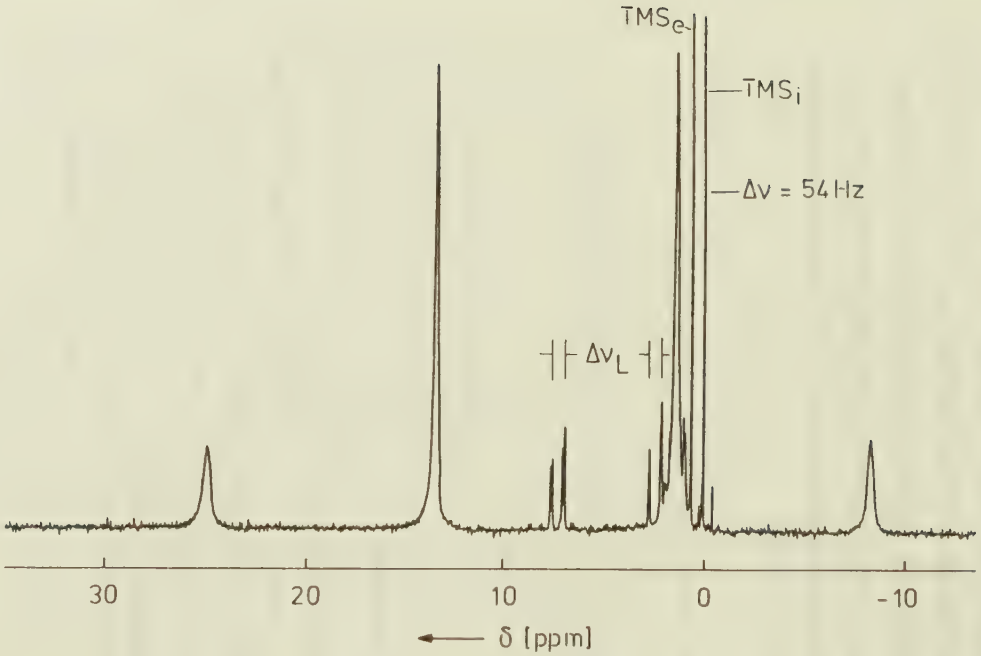


Abb. 29 ^{1}H - NMR - Spektrum (Ausschnitt) von $[Et_2P(S)NPr^i]_2$ Ni 6 1 bei 300 K in $[D_8]$ Toluol, c = 9.12 x 10^{-5} mol ml^{-1}, TMS_e = externer Standard, TMS_i = Indikatorprotonen in der Lösung

3. Synthesevorschriften

3.1 Ausgangsverbindungen

Tetraethyldiphosphandisulfid $[Et_2P(S)S]_2$ [13], Diethylthiophosphorylbromid $Et_2P(S)Br$ [13], $CrCl_3(THF)_3$ [26] und $VCl_3(THF)_3$ [26] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

3.2 P,P-Diethylthiophosphinsäure-N-organylamide 4

P,P-Diethylthiophosphinsäure-N-methylamid 4 a

Zu einer Lösung von 100.0 g (0.50 mol) Diethylthiophosphorylbromid in 500 ml Toluol werden bei -15 °C unter intensivem Rühren 31.5 g (1.01 mol) Methylamin kondensiert.
Nach beendeter Zugabe erhitzt man 30 min unter Rückfluß. Anschließend wird bei Raumtemperatur das Methylammoniumbromid abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert, farbloses Öl.

Ausb. 74.0 g (98 %) Sdp. 78 °C / 0.05 Torr

$C_5H_{14}NPS$ (151.2) Ber. P 20.48 S 21.20
Gef. P 20.23 S 21.25

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: δ = 74.6 ppm (s), 0.1 M in Toluol
EI-MS (70 eV, 30 µA, QT: 180 °C, GC): m/z = 151 $[M]^{+\cdot}$ (54 %)

P,P-Diethylthiophosphinsäure-N-ethylamid 4 b

Zu 102.6 g (0.51 mol) Diethylthiophosphorylbromid, gelöst in 500 ml Toluol, werden bei -15 °C unter intensivem Rühren 48.3 g (1.07 mol) Ethylamin kondensiert.
Nach beendeter Zugabe erhitzt man 30 min unter Rückfluß. Anschließend wird bei Raumtemperatur das Ethylammoniumbromid abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert, farbloses Öl.

Ausb. 78.0 g (93 %) Sdp. 85 °C / 0.1 Torr

$C_6H_{16}NPS$ (165.2) Ber. P 18.75 S 19.40
Gef. P 18.63 S 19.35

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: δ = 72.7 ppm (s), 0.1 M in Toluol
EI-MS (70 eV, 150 µA, QT: 250 °C, GC): m/z = 165 $[M]^{+\cdot}$ (100 %)

P,P-Diethylthiophosphinsäure-N-isopropylamid 4 c

Zu einer Lösung von 172.0 g (0.86 mol) Diethylthiophosphorylbromid in 600 ml Toluol werden 110 g (1.86 mol) Isopropylamin in 200 ml Toluol zugetropft. Nach der exothermen Reaktion wird 30 min zum Sieden erhitzt. Anschließend wird das Isopropylammoniumbromid bei Raumtemperatur abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Ausb. 139.8 g (91 %) Sdp. 112 °C / 1.5 Torr

$C_7H_{18}NPS$ (179.3) Ber. P 17.28 S 17.88

Gef. P 17.15 S 17.95

$^{31}P\{^1H\}$: δ = 71.1 ppm (s), 0.1 M in Toluol

EI-MS (70 eV, 60 µA, QT: 200 °C, PT: 55 °C):

m/z = 179 $[M]^{+\cdot}$ (14 %)

P,P-Diethylthiophosphinsäure-N-tert.-butylamid 4 d

Zu einer Lösung von 221.1 g (1.10 mol) Diethylthiophosphorylbromid in 700 ml Toluol tropft man 169.1 g (2.31 mol) Tert.-butylamin in 300 ml Toluol. Nach der exothermen Reaktion erhitzt man 1 h unter Rückfluß. Anschließend wird das Tert.-butylammoniumbromid bei Raumtemperatur abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert, farbloses Öl.

Ausb. 202.1 g (95 %) Sdp. 99 °C / 0.03 Torr

$C_8H_{20}NPS$ (193.3)

Ber. C 49.71 H 10.43 N 7.25 P 16.02 S 16.59

Gef. C 49.43 H 10.83 N 7.30 P 16.18 S 16.87

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: δ = 66.8 ppm (s), 0.1 M in Toluol

EI-MS (70 eV, 60 µA, QT: 250 °C, GC): m/z = 193 $[M]^{+\cdot}$ (100 %)

P,P-Diethylthiophosphinsäure-N-cyclohexylamid 4 e

205.1 g (1.02 mol) Diethylthiophosphorylbromid werden tropfenweise mit einer Lösung von 212.4 g (2.14 mol) Cyclohexylamin in 300 ml Toluol versetzt. Nach der leicht exothermen Reaktion wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Cyclohexylammoniumbromid abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Ausb. 197.3 g (88 %) Sdp. 124 °C / 0.03 Torr

$C_{10}H_{22}NPS$ (219.3) Ber. P 14.12 S 14.62
Gef. P 14.05 S 14.60

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR: δ = 71.1 ppm (s), 0.1 M in Toluol
EI-MS (70 eV, 60 µA, QT: 200 °C, PT: 80 °C):
m/z = 219 $[M]^{+\cdot}$ (47 %)

P,P-Diethylthiophosphinsäure-N-phenylamid 4 f

Zu einer Lösung von 100.0 g (0.50 mol) Diethylthiophosphorylbromid in 400 ml Toluol werden unter intensivem Rühren 95.0 g (1.02 mol) Anilin in 100 ml Toluol zugetropft. Nach der leicht exothermen Reaktion erhitzt man 1 h unter Rückfluß. Anschließend wird heiß filtriert (ca. 80 °C), das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Ligroin (120-140 °C)/ Toluol (1:1) umkristallisiert, farblose Kristalle.

Ausb. 86.9 g (81 %) Schmp. 91.5 °C

$C_{10}H_{16}NPS$ (213.3) Ber. P 14.52 S 15.03
Gef. P 14.45 S 15.08

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR: δ = 71.1 ppm (s), 0:1 M in Toluol
EI-MS (70 eV, 100 µA, QT: 180 °C, PT: 65 °C):
m/z = 213 $[M]^{+\cdot}$ (100 %)

3.3 N-Lithium-P,P-diethylthiophosphinsäure-N-organylamide 7

N-Lithium-P,P-diethylthiophosphinsäure-N-methylamid 7 a

24.2 g (0.16 mol) P,P-Diethylthiophosphinsäure-N-methylamid 4 a in 500 ml Ligroin (40-60 °C) werden tropfenweise unter intensivem Rühren und Eis/Wasser - Kühlung mit 100 ml einer 1.6 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan versetzt. Nach der exothermen Reaktion wird 1 h unter Rückfluß erhitzt.
Das feinkristalline lithiierte Amid wird mit Hilfe einer Schlenkapparatur abfiltriert, mit Ligroin (40-60 °C) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausb. 22.5 g (90 %)

$C_5H_{13}LiNPS$ (157.1) Ber. P 19.71 S 20.40
Gef. P 19.65 S 20.35

Hydrolyseäquivalent : 157.9 (mit 0.1 N Salzsäure gegen Methylrot)
$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR: δ = 72.9 ppm (s), gesättigte Lösung in Toluol

N-Lithium-P,P-diethylthiophosphinsäure-N-ethylamid 7 b

26.4 g (0.16 mol) P,P-Diethylthiophosphinsäure-N-ethylamid 4 b in 200 ml Ligroin (40-60 °C) werden unter intensivem Rühren und Eis/Wasser - Kühlung mit 100 ml einer 1.6 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan versetzt. Man erhitzt 1 h unter Rückfluß. Das lithiierte Amid wird anschließend abfiltriert, mit Ligroin (40-60 °C) gewaschen und im Vakuum getrocknet, farblose feinkristalline Substanz.

Ausb. 22.3 g (81 %)

$C_6H_{15}LiNPS$ (171.2) Ber. P 18.10 S 18.73

Gef. P 17.95 S 18.63

Hydrolyseäquivalent: 171.9

N-Lithium-P,P-diethylthiophosphinsäure-N-tert.-butylamid 7 c

193.3 g (1.00 mol) P,P-Diethylthiophosphinsäure-N-tert.-butylamid 4 d in 500 ml Ligroin (120-140 °C) werden unter intensivem Rühren und Eis/Wasser - Kühlung mit 625 ml einer 1.6 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan versetzt. Man erhitzt 1 h unter Rückfluß. Anschließend zieht man 2/3 des Lösungsmittels ab. Beim Abkühlen fällt das lithiierte Amid in Form farbloser Kristalle aus, welche abfiltriert, mit Ligroin (40-60 °C)

gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

Ausb. 182.4 g (92 %) Schmp. 204-206 °C (Zers.)

$C_8H_{19}LiNPS$ (199.2) Ber. P 15.55 S 16.09

Gef. P 15.47 S 16.15

Hydrolyseäquivalent: 196.7

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: δ = 50.8 ppm (s), 0.1 M in Toluol

N-Lithium-P,P-diethylthiophosphinsäure-N-cyclohexylamid 7 d

180.9 g (0.82 mol) P,P-Diethylthiophosphinsäure-N-ethylamid 4 e in 400 ml Ligroin (120-140 °C) werden unter intensivem Rühren und Eis/Wasser - Kühlung mit 515 ml einer 1.6 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan versetzt. Anschließend erhitzt man 1 h unter Rückfluß. Beim Abkühlen fällt das metallierte Amid in Form farbloser Kristalle aus, welche abfiltriert, mit Ligroin (40-60 °C) gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

Ausb. 150.4 g (81 %) Schmp. 136-138 °C (Zers.)

$C_{10}H_{21}LiNPS$ (225.3) Ber. P 13.75 S 14.23

Gef. P 13.68 S 14.35

Hydrolyseäquivalent: 226.5

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: δ = 62.2 ppm (s), 0.1 M in Toluol

N-Lithium-P,P-diethylthiophosphinsäure-N-phenylamid 7 e

Zu 68.3 g (0.32 mol) P,P-Diethylthiophosphinsäure-N-phenylamid 4 f in 500 ml Ligroin (120-140 °C) werden 200 ml einer 1.6 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan zugetropft. Man erhitzt anschließend 1 h unter Rückfluß. Beim Abkühlen fällt das Lithiumsalz in Form farbloser Kristalle aus, welche abfiltriert, mit Ligroin (120-140 °C) gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

Ausb. 53.9 g (77 %) Schmp. 112-115 °C (Zers.)

$C_{10}H_{15}LiNPS$ (219.2) Ber. P 14.13 S 14.63
Gef. P 14.21 S 14.72

Hydrolyseäquivalent: 219.9

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR: δ = 63.2 ppm (s), 0.1 M in Toluol

3.4 Thiophosphinsäureamidokomplexe 6

Tris[P,P-diethylthiophosphinsäure-N-tert.-butylamido]-titan(III) 6 a

40.0 g (0.20 mol) N-Lithium-P,P-diethylthiophosphinsäure-N-tert.-butylamid 7 c und 10.2 g (0.07 mol) Titan(III)-chlorid in 200 ml Ligroin (120-140 °C) werden 8 h unter Rückfluß erhitzt. Die noch heiße Lösung wird zur Entfernung des Lithiumchlorids filtriert. Beim Abkühlen fällt der Komplex in Form smaragdgrüner Kristalle aus, die aus Ligroin (40-60 °C) umkristallisiert werden.

Ausb. 29.7 g (71 %) Schmp. 178-180 °C (Zers.)

$C_{24}H_{57}N_3P_3S_3Ti$ (624.8) Ber. P 14.87 S 15.40 Ti 7.67
Gef. P 14.73 S 15.45 Ti 7.63

Molmasse: 630.5 (kryoskopisch in Benzol)

EI-MS (70 eV, 60 µA, QT: 200 °C, PT: 170 °C):

m/z = 624 $[M]^{+\cdot}$ (24 %)

μ_{eff} = 1.71 B.M. (298 K)

Tris[P,P-diethylthiophosphinsäure-N-cyclohexylamido]-titan(III) 6 b

23.0 g (0.10 mol) N-Lithium-P,P-diethylthiophosphinsäure-N-cyclohexylamid 7 d und 5.2 g (0.03 mol) Titan(III)-chlorid in 200 ml Ligroin (120-140 °C) werden 8 h zum Sieden erhitzt. Die noch heiße Lösung wird durch Filtration von Lithiumchlorid befreit. Aus dem klaren Filtrat fällt beim Abkühlen der Titan(III)-komplex 6 b in Form smaragdgrüner Kristalle aus, die durch Umkristallisation aus Ligroin (40-60 °C) gereinigt werden.

Ausb. 7.1 g (30 %) Schmp. 180-182 °C (Zers.)

$C_{30}H_{63}N_3P_3S_3Ti$ (702.9) Ber. P 13.22 S 13.69 Ti 6.81
Gef. P 13.14 S 13.65 Ti 6.76

Molmasse: 715.0 (kryoskopisch in Benzol)

EI-MS (70 eV, 60 µA, QT: 200 °C, PT: 150 °C):

m/z = 702 $[M]^{+\cdot}$ (27 %)

μ_{eff} = 1.66 B.M. (298 K)

Tris[P,P-diethylthiophosphinsäure-N-methylamido]-vanadin(III) 6 c

24.2 g (0.16 mol) P,P-Diethylthiophosphinsäure-N-methylamid 4 a in 200 ml Toluol werden unter intensivem Rühren und Eis/Wasser-Kühlung mit 100 ml einer 1.6 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan versetzt. Man erhitzt 1 h unter Rückfluß, kühlt auf Raumtemperatur und versetzt mit 20.0 g (0.05 mol) $VCl_3(THF)_3$. Nach weiteren 2 h Erhitzen unter Rückfluß wird die noch heiße Lösung zur Entfernung des Lithiumchlorids filtriert, das Lösungsmittelgemisch abgezogen und der Rückstand aus Ligroin (120-140 °C) umkristallisiert, dunkelblaue Kristalle.

Ausb. 11.5 g (43 %) Schmp. 126-127 °C (Zers.)

$C_{15}H_{39}N_3P_3S_3V$ (501.6) Ber. P 18.53 S 19.18 V 10.16
Gef. P 18.45 S 19.24 V 10.23

Molmasse: 504.0 (kryoskopisch in Benzol)

EI-MS (70 eV, 100 µA, QT: 200 °C, PT: 160 °C):

m/z = 501 $[M]^{+\cdot}$ (100 %)

μ_{eff} = 2.82 B.M. (292 K)

Tris[P,P-diethylthiophosphinsäure-N-methylamido]-chrom(III) 6 d

48.4 g (0.32 mol) P,P-Diethylthiophosphinsäure-N-methylamid 4 a in 500 ml Tetrahydrofuran werden unter intensivem Rühren und Eis/Wasser - Kühlung mit 200 ml einer 1.6 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan versetzt. Man erhitzt nach beendeter Zugabe 1 h zum Sieden, kühlt anschließend auf Raumtemperatur ab und versetzt mit 40.0 g (0.11 mol) $CrCl_3(THF)_3$. Nach weiteren 6 h Erhitzen unter Rückfluß wird das Lösungsmittelgemisch abgezogen und der Rückstand aus Ligroin (120-140 °C) umkristallisiert, tiefviolette Nadeln.

Ausb. 40.5 g (76 %) Schmp. 112-114 °C (Zers.)

$C_{15}H_{39}CrN_3P_3S_3$ (502.6)

Ber. C 35.85 H 7.82 Cr 10.35 N 8.36 P 18.49 S 19.14

Gef. C 35.55 H 7.67 Cr 10.40 N 8.06 P 18.44 S 19.00

Molmasse: 511.0 (kryoskopisch in Benzol)

EI-MS (70 eV, 150 µA, QT: 200 °C, PT: 150 °C):

m/z = 502 $[M]^{+\cdot}$ (23 %)

μ_{eff} = 3.81 B.M. (294 K)

Tris[P,P-diethylthiophosphinsäure-N-tert.-butylamido]-chrom(III) 6 e

15.5 g (0.08 mol) P,P-Diethylthiophosphinsäure-N-tert.-butylamid 4 d in 100 ml Tetrahydrofuran werden unter intensivem Rühren und Eis/Wasser - Kühlung mit 50 ml einer 1.6 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan versetzt. Man erhitzt nach beendeter Zugabe 1 h zum Sieden, kühlt anschließend auf Raumtemperatur ab und versetzt mit 10.0 g (0.03 mol) $CrCl_3(THF)_3$. Nach weiteren 2 h Erhitzen unter Rückfluß wird das Lösungsmittelgemisch abgezogen und der Rückstand aus Ligroin (40-60 °C) umkristallisiert, violette Kristalle.

Ausb. 10.4 g (61 %) Schmp. 125-127 °C (Zers.)

$C_{24}H_{57}CrN_3P_3S_3$ (628.9) Ber. Cr 8.27 P 14.78 S 15.30

Gef. Cr 8.31 P 14.82 S 15.27

Molmasse: 632.5 (kryoskopisch in Benzol)

EI-MS (70 eV, 100 µA, QT: 120 °C, PT: 140 °C):

m/z = 436 $[ML_2]^+$ (100 %)

μ_{eff} = 3.85 B.M. (295 K)

Tris[P,P-diethylthiophosphinsäure-N-phenylamido]-chrom(III) 6 f

20.0 g (0.09 mol) N-Lithium-P,P-diethylthiophosphinsäure-N-phenylamid 7 e und 12.0 g (0.03 mol) $CrCl_3(THF)_3$ in 200 ml Tetrahydrofuran werden 5 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Tetrahydrofuran abgezogen und der Rückstand aus Ligroin (120-140 °C)/Toluol (1:1) umkristallisiert, violette Kristalle.

Ausb. 13.6 g (65 %) Schmp. 103-105 °C (Zers.)

$C_{30}H_{45}CrN_3P_3S_3$ (688.8) Ber. Cr 7.55 P 13.49 S 13.96
Gef. Cr 7.51 P 13.35 S 14.05

Molmasse: 694.5 (kryoskopisch in Benzol)

EI-MS (70 eV, 100 µA, QT: 200 °C, PT: 160 °C):

m/z = 688 $[M]^{+\cdot}$ (12 %)

μ_{eff} = 3.73 B.M. (296 K)

Bis[P,P-diethylthiophosphinsäure-N-methylamido]cobalt(II) 6 g

Zu 12.1 g (0.08 mol) P,P-Diethylthiophosphinsäure-N-methylamid 4 a in 50 ml Tetrahydrofuran werden unter intensivem Rühren und Eis/Wasser - Kühlung 50 ml einer 1.6 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan zugetropft. Man erhitzt 1 h zum Sieden, kühlt anschließend auf Raumtemperatur ab und versetzt

mit 5.2 g (0.04 mol) wasserfreiem Cobalt(II)-chlorid. Nach weiteren 2 h Erhitzen unter Rückfluß wird das Lösungsmittelgemisch abgezogen und der Rückstand aus Ligroin (120-140 °C) umkristallisiert, dunkelgrüne Nadeln.

Ausb. 6.8 g (47 %) Schmp. 126-127 °C (Zers.)

$C_{10}H_{26}CoN_2P_2S_2$ (359.3)

Ber. C 33.43 H 7.29 Co 16.40 N 7.80 P 17.24 S 17.84

Gef. C 33.17 H 7.97 Co 16.37 N 7.69 P 17.29 S 17.75

Molmasse: 757, 747, 682 (0.031, 0.069, 0.140 M in Benzol, kryoskopisch)

EI-MS (70 eV, 60 µA, QT: 175 °C, PT: 130 °C):

m/z = 359 $[M]^{+\cdot}$ (100 %)

μ_{eff} = 4.29 B.M. (292 K)

Bis[P,P-diethylthiophosphinsäure-N-ethylamido]cobalt(II) 6 h

26.4 g (0.16 mol) P,P-Diethylthiophosphinsäure-N-ethylamid 4 b in 100 ml Tetrahydrofuran werden unter intensivem Rühren und Eis/Wasser - Kühlung mit 100 ml einer 1.6 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan versetzt. Man erhitzt 1 h zum Sieden, kühlt anschließend auf Raumtemperatur ab und versetzt mit 10.4 g (0.08 mol) wasserfreiem Cobalt(II)-chlorid. Nach 1 h Erhitzen wird das Lösungsmittelgemisch abgezogen und der Rückstand

aus Ligroin (120-140 °C) umkristallisiert, grüne Kristalle.

Ausb. 15.2 g (49 %) Schmp. 100-101 °C (Zers.)

$C_{12}H_{30}CoN_2P_2S_2$ (387.4) Ber. Co 15.21 P 15.99 S 16.55

Gef. Co 15.00 P 15.85 S 16.58

Molmasse: 397, 528, 543 (0.072, 0.104, 0.132 M in Benzol, kryoskopisch)

EI-MS (70 eV, 60 µA, QT: 150 °C, PT: 120 °C):

m/z = 387 $[M]^{+\cdot}$ (100 %)

μ_{eff} = 4.48 B.M. (298 K)

Bis[P,P-diethylthiophosphinsäure-N-tert.-butylamido]-cobalt(II) 6 i

10.0 g (0.05 mol) N-Lithium-P,P-diethylthiophosphinsäure-N-tert.-butylamid 7 c und 3.3 g (0.025 mol) wasserfreies Cobalt(II)-chlorid in 100 ml Ligroin (120-140 °C) werden unter intensivem Rühren 8 h auf 80 °C erwärmt. Die noch warme Lösung wird anschließend durch Filtration von Lithiumchlorid befreit und auf -10 °C abgekühlt. Dabei fällt der Komplex 6 i in Form von blaßrosa gefärbten Kristallen aus, welche abfiltriert und aus Ligroin (40-60 °C) umkristallisiert werden.

Ausb. 5.1 g (46 %) Schmp. 92-94 °C (Zers.)

$C_{16}H_{38}CoN_2P_2S_2$ (443.5) Ber. Co 13.29 P 13.97 S 14.46

Gef. Co 13.19 P 13.87 S 14.49

Molmasse: 481 (kryoskopisch in Benzol)

EI-MS (70 eV, 100 µA, QT: 180 °C, PT: 120 °C):

m/z = 443 $[M]^{+\cdot}$ (54 %), 428 $[M-15]^{+}$ (100 %)

μ_{eff} = 3.10 B.M. (295 K)

Bis[P,P-diethylthiophosphinsäure-N-methylamido]nickel(II) 6 j

60.6 g (0.40 mol) P,P-Diethylthiophosphinsäure-N-methylamid 4 a in 450 ml Toluol werden unter intensivem Rühren und Eis/Wasser-Kühlung mit 250 ml einer 1.6 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan versetzt. Man erhitzt 1 h zum Sieden, kühlt anschließend auf Raumtemperatur ab, versetzt mit 26.0 g (0.20 mol) wasserfreiem Nickel(II)-chlorid und erhitzt weitere 8 h unter Rückfluß. Zur Entfernung des Lithiumchlorids wird die noch heiße Lösung filtriert. Beim Abkühlen fällt ein feinkristallines schwarz gefärbtes Produkt aus, welches abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Dabei tritt eine Farbänderung nach rot ein. Das Rohprodukt wird aus Ligroin (120-140 °C) umkristallisiert, rote Nadeln.

Ausb. 53.0 g (74 %) Schmp. 94-96 °C (Zers.)

$C_{10}H_{26}N_2NiP_2S_2$ (359.1)

Ber. C 33.45 H 7.30 N 7.80 Ni 16.35 P 17.25 S 17.86

Gef. C 33.04 H 8.03 N 7.71 Ni 16.10 P 17.18 S 17.95

Molmasse: 352, 679, 1346 (0.030, 0.082, 0.165 M in Benzol, kryoskopisch)

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: δ = 116 ppm (s), 0.1 M in Toluol, bei 293 K

EI-MS (70 eV, 60 µA, QT: 145 °C, PT: 105 °C):

m/z = 358 $[M]^{+\cdot}$ (100 %)

μ_{eff} = 3.24 B.M. (295 K)

Bis[P,P-diethylthiophosphinsäure-N-ethylamido]nickel(II) 6 k

15.9 g (0.10 mol) P,P-Diethylthiophosphinsäure-N-ethylamid 4 b in 100 ml Toluol werden unter intensivem Rühren und Eis/Wasser-Kühlung mit 65 ml einer 1.6 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan versetzt. Man erhitzt 1 h zum Sieden, kühlt danach auf Raumtemperatur ab, versetzt mit 11.0 g (0.05 mol) wasserfreiem Nickel(II)-bromid und erhitzt weitere 6 h unter Rückfluß. Zur Entfernung des Lithiumbromids wird die noch heiße Lösung filtriert. Man zieht das Lösungsmittelgemisch ab und kristallisiert den Rückstand aus Ligroin (120-140 °C) um, olivgrüne Kristalle.

Ausb. 10.8 g (56 %) Schmp. 70-72 °C (Zers.)

$C_{12}H_{30}N_2NiP_2S_2$ (387.2) Ber. Ni 15.16 P 16.00 S 16.56

Gef. Ni 15.05 P 15.86 S 16.63

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: δ = 132 ppm (s), 0.1 M in Toluol, bei 293 K

EI-MS (70 eV, 100 µA, QT: 200 °C, PT: 120 °C):

m/z = 386 $[M]^{+\cdot}$ (100 %)

Bis[P,P-diethylthiophosphinsäure-N-isopropylamido]-nickel(II) 6 l

Zu 55.6 g (0.31 mol) P,P-Diethylthiophosphinsäure-N-isopropylamid 4 c in 200 ml Ligroin (120-140 °C) werden 195 ml einer 1.6 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan zugetropft. Man erhitzt 1 h zum Sieden, kühlt danach auf Raumtemperatur ab und erhitzt nach Zugabe von 20.5 g (0.16 mol) wasserfreiem Nickel(II)-chlorid weitere 2 h unter Rückfluß. Anschließend wird zur Entfernung des Lithiumchlorids heiß filtriert, das Lösungsmittelgemisch abgezogen und der Rückstand aus Ligroin (40-60 °C) umkristallisiert, grüne Kristalle.

Ausb. 33.4 g (52 %) Schmp. 44-45 °C (Zers.)

$C_{14}H_{34}N_2NiP_2S_2$ (415.2) Ber. Ni 14.14 P 14.92 S 15.44

Gef. Ni 14.12 P 14.83 S 15.49

Molmasse: 398 (kryoskopisch in Benzol)

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR: δ = 486 ppm (s), 0.1 M in Toluol, bei 293 K

EI-MS (70 eV, 60 µA, QT: 180 °C, PT: 125 °C):

m/z = 414 $[M]^{+\cdot}$ (100 %)

μ_{eff} = 1.78 B.M. (295 K)

Bis[P,P-diethylthiophosphinsäure-N-tert.-butylamido]-nickel(II) 6 m

30.0 g (0.15 mol) N-Lithium-P,P-diethylthiophosphinsäure-N-tert.-butylamid 7 c und 9.8 g (0.076 mol) wasserfreies Nickel(II)-chlorid in 300 ml Ligroin (120-140 °C) werden unter intensivem Rühren 6 h auf 80 °C erwärmt. Die noch warme Lösung wird anschließend zur Entfernung des Lithiumchlorids filtriert. Beim Abkühlen fällt der Komplex 6 m in violetten Nadeln aus, die abfiltriert, mit Ligroin (40-60 °C) gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

Ausb. 23.2 g (70 %) Schmp. 79-81 °C (Zers.)

$C_{16}H_{38}N_2NiP_2S_2$ (443.3) Ber. Ni 13.24 P 13.98 S 14.47

Gef. Ni 13.18 P 13.88 S 14.19

Molmasse: 441 (kryoskopisch in Benzol)

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR: δ = 633 ppm (s), 0.1 M in Toluol, bei 293 K

EI-MS (70 eV, 100 µA, QT: 230 °C, PT: 135 °C):

m/z = 442 $[M]^{+\cdot}$ (50 %), 427 $[M-15]^{+}$ (100 %)

μ_{eff} = 3.31 B.M. (296 K)

Bis[P,P-diethylthiophosphinsäure-N-cyclohexylamido]-nickel(II) 6 n

50.0 g (0.23 mol) P,P-Diethylthiophosphinsäure-N-cyclohexylamid 4 e in 250 ml Toluol werden unter intensivem Rühren und Eis/Wasser - Kühlung mit 145 ml einer 1.6 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan versetzt. Man erhitzt 1 h zum Sieden, kühlt danach auf Raumtemperatur ab und erhitzt nach Zugabe von 15.0 g (0.116 mol) wasserfreiem Nickel(II)-chlorid weitere 6 h unter Rückfluß. Zur Entfernung des Lithiumchlorids wird die noch heiße Lösung filtriert. Beim Abkühlen fällt der Komplex 6 n in blauvioletten Kristallen aus, die abfiltriert, mit Ligroin (120-140 °C) gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

Ausb. 27.6 g (48 %) Schmp. 136-138 °C (Zers.)

$C_{20}H_{42}N_2NiP_2S_2$ (495.4) Ber. Ni 11.85 P 12.51 S 12.94
Gef. Ni 11.80 P 12.42 S 12.99

Molmasse: 479 (kryoskopisch in Benzol)

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: δ = 450 ppm (s), 0.1 M in Toluol, bei 293 K

EI-MS (70 eV, 60 µA, QT: 200 °C, PT: 140 °C):

m/z = 494 $[M]^{+\cdot}$ (24 %)

μ_{eff} = 3.14 B.M. (298 K)

Bis[P,P-diethylthiophosphinsäure-N-phenylamido]nickel(II) 6 o

34.2 g (0.16 mol) P,P-Diethylthiophosphinsäure-N-phenylamid 4 f in 200 ml Toluol werden unter intensivem Rühren und Eis/Wasser-Kühlung mit 100 ml einer 1.6 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan versetzt. Man erhitzt 1 h zum Sieden, kühlt danach auf Raumtemperatur ab und erhitzt nach Zugabe von 10.4 g (0.08 mol) wasserfreiem Nickel(II)-chlorid weitere 6 h unter Rückfluß. Man filtriert heiß das Lithiumchlorid ab. Beim Abkühlen fällt 6 o in braunroten Kristallen aus, die abfiltriert und aus Ligroin (120-140 °C)/Toluol (1:1) umkristallisiert werden.

Ausb. 16.0 g (41 %) Schmp. 159-160 °C (Zers.)

$C_{20}H_{30}N_2NiP_2S_2$ (483.3) Ber. Ni 12.15 P 12.82 S 13.27

Gef. Ni 12.09 P 12.95 S 13.23

Molmasse: 509 (kryoskopisch in Benzol)

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: δ = 252 ppm (s), 0.1 M in Toluol, bei 293 K

EI-MS (70 eV, 100 µA, QT: 230 °C, PT: 185 °C):

m/z = 482 $[M]^{+\cdot}$ (100 %)

χ_M = -267×10^{-6} cm^3mol^{-1}

(berechnet nach Pascal: -306×10^{-6} cm^3mol^{-1})

Bis[P,P-diethylthiophosphinsäure-N-methylamido]zink(II) 6 p

16.0 g (0.11 mol) P,P-Diethylthiophosphinsäure-N-methylamid 4 a in 100 ml Toluol werden unter intensivem Rühren und Eis/Wasser-Kühlung mit einer Lösung von 6.6 g (0.05 mol) Zinkdiethyl in 50 ml Toluol versetzt. Dabei setzt eine lebhafte Gasentwicklung ein. Anschließend wird 1 h unter Rückfluß erhitzt, danach das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Ligroin (120-140 °C)/Toluol (1.1) umkristallisiert, farblose Kristalle.

Ausb. 14.5 g (75 %) Schmp. 158-160 °C (Zers.)

$C_{10}H_{26}N_2P_2S_2Zn$ (365.8)

Ber. C 32.84 H 7.17 N 7.66 P 16.94 S 17.53 Zn 17.87

Gef. C 32.55 H 7.45 N 7.55 P 16.92 S 17.58 Zn 17.87

Molmasse: 596, 621, 649 (0.048, 0.110, 0.138 M in Benzol, kryoskopisch)

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: δ = 76.7 ppm (s), 0.1 M in Toluol, bei 303 K

EI-MS (70 eV, 60 µA, QT: 145 °C, PT: 150 °C):

m/z = 364 $[M]^{+\cdot}$ (100 %)

3.5 Bis[N,N-diethylthiophosphorylmethyldithiocarbamato]-nickel(II) 8

4.3 g (0.012 mol) Bis[P,P-diethlthiophosphinsäure-N-methyl-amido]nickel(II) 6j in 50 ml Ligroin (120-140 °C) werden mit einer Lösung von 1.9 g (0.025 mol) Schwefelkohlenstoff in 25 ml Ligroin (120-140 °C) versetzt. Man erhitzt 30 min unter Rückfluß. Der Niederschlag wird anschließend aus Benzol umkristallisiert, rubinrote Nadeln.

Ausb. 5.9 g (96 %) Schmp. 176-178 °C

$C_{12}H_{26}N_2NiP_2S_6$ (511.4)

Ber. C 28.19 H 5.13 N 5.48 Ni 11.48 P 12.11 S 37.62

Gef. C 28.05 H 5.03 N 5.47 Ni 11.44 P 12.08 S 37.72

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: δ = 99.1 ppm (s), gesättigte Lösung in Toluol

EI-MS (70 eV, 60 µA, QT: 180 °C, PT: 175 °C):

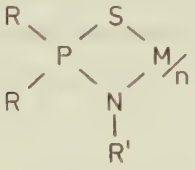
m/z = 510 $[M]^{+\cdot}$ (14 %)

χ_M = -323×10^{-6} cm^3mol^{-1}

(berechnet nach Pascal: -307×10^{-6} cm^3mol^{-1})

VII. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden erstmals Synthese und Eigenschaften von Thiophosphinsäureamidokomplexen 6 mit Übergangsmetallen beschrieben.



[R = Et; R' = Alkyl, Aryl;
M = Ti(III), V(III), Cr(III),
Co(II), Ni(II), Zn(II)]

6

Zu ihrer Darstellung setzt man N-Lithiumthiophosphinsäureamide 7, hergestellt aus Thiophosphinsäureamiden 4 und n-Butyllithium, mit wasserfreien Metallhalogeniden um, gemäß:

$$\underset{\underline{4}}{Et_2P(S)NHR} + n\text{-}C_4H_9Li \xrightarrow[-C_4H_{10}]{} \underset{\underline{7}}{[Et_2P(S)NR]^{\ominus}Li^{\oplus}}$$

$$\underset{\underline{7}}{n\,[Et_2P(S)NR]^{\ominus}Li^{\oplus}} + MX_n \xrightarrow[-n\,LiX]{} \underset{\underline{6}}{[Et_2P(S)NR]_nM}$$

Zink(II)-thiophosphinsäureamidokomplexe lassen sich daneben wesentlich eleganter aus dem Säureamid 4 und Diethylzink herstellen, zum Beispiel:

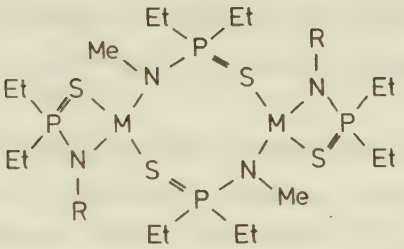
$$\underset{\underline{4a}}{2\ Et_2P(S)NHMe} + Et_2Zn \xrightarrow[-\,C_2H_6]{} \underset{\underline{6p}}{[Et_2P(S)NMe]_2Zn}$$

Die Komplexe 6 sind extrem hydrolysabel, im Falle der Titan(III)-komplexe 6 a und 6 b und des Vanadin(III)-komplexes 6 c zudem auch noch sauerstoffempfindlich.

In aprotischen Lösungsmitteln wie aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sind sie relativ gut löslich.

Die hexakoordinierten Verbindungen $[Et_2P(S)NR]_3\ M$ 6 a-f liegen, kryoskopischen Molmassenbestimmungen zufolge, in Lösung monomer vor.
Einige der Metall(II)-komplexe hingegen neigen zur Assoziation. Während die Komplexe $[Et_2P(S)NR]_2\ M$ (M = Co, Ni) mit relativ sperrigen Substituenten R (R: Pr^i, Bu^t, Hex^c, Ph) in Benzol monomer vorliegen, bilden die Verbindungen $[Et_2P(S)NMe]_2\ Co$ 6 g , $[Et_2P(S)NEt]_2\ Co$ 6 h und $[Et_2P(S)NMe]_2\ Zn$ 6 p im gleichen Lösungsmittel dimere Assoziate. Es ist anzunehmen, daß, wie bereits früher für verschiedene Dithiophosphinatokomplexe $[R_2P(S)S]_2\ M$ (M = Co, Zn) diskutiert, der Ligand in den Dimeren als Brücke fungiert.

Vermutlich erfolgt die Assaoziation, gemäß



M = Co, Zn

aus sterischen Gründen, da in den Dimeren die Chelatvierringe durch spannungsärmere achtgliedrige Ringsysteme ersetzt sind.

Bemerkenswert ist, daß einzig $[Et_2P(S)NMe]_2$ Ni 6 j in Lösung höhere Assoziate bildet.
Der Einfluß des Substituenten R auf das Assoziationsverhalten der Komplexe 6 ist evident. Sterisch anspruchsvolle Gruppen am Chelatstickstoff verhindern die Bildung von Oligomeren, da sie, Modellbetrachtungen zufolge, in den Assoziaten mit den Ethylgruppen des Brückenphosphors in eine starke sterische Wechselwirkung treten würden.

Interessanterweise ähneln damit die Thiophosphinsäureamido-komplexe 6 des Cobalt(II) und Zink(II) 6g , 6h bzw. 6p in ihrem Assoziationsverhalten eher den Dithiophosphinaten $[R_2P(S)S]_2$ M (M = Co, Zn) und nicht, wie aufgrund des geringen Atomradius des Stickstoffs eigentlich zu erwarten war, den entsprechenden Monothiophosphinatokomplexen $[R_2P(S)O]_2$ M.

Die magnetischen Momente der tetrakoordinierten Cobalt(II)-komplexe 6 lassen auf eine tetraedrische Struktur im Falle von 6g und 6h (R: Me, Et) sowie auf eine planare Struktur bei 6i (R: Bu^t) im kristallinen Zustand schließen. In Lösung liegen sie nach den Elektronenspektren jedoch stets tetraedrisch vor.

Bei den tetrakoordinierten Nickel(II)-komplexen 6 wurde in Lösung ein Gleichgewicht zwischen planarem und tetraedrischem Isomeren festgestellt. Dieses Gleichgewicht

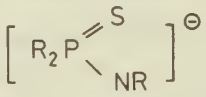
PLANAR QUADRATISCH $\rightleftharpoons$ TETRAEDRISCH

verschiebt sich mit zunehmender Sperrigkeit des Substituenten R am Stickstoff zur Seite der tetraedrischen Form. Demzufolge liegt 6m (R: Bu^t) ausschließlich tetraedrisch, 6j und 6k (R: Me, Et) überwiegend planar, 6l , 6n und 6o (R: Pr^i, Hex^c, Ph) überwiegend tetraedrisch vor.

^{31}P -, ^{1}H - NMR - Untersuchungen und magnetische Messungen zeigten, daß die Lage des Gleichgewichts außerdem von der Temperatur abhängt:
Der Anteil des tetraedrischen Isomers nimmt im Falle der Nickel(II)-komplexe 6 fast ausnahmslos mit steigender Temperatur zu.
Lediglich $[Et_2P(\dot{S})NBu^t]_2$ Ni 6m ändert im untersuchten Temperaturbereich (180 bis 380 K) seine Struktur nicht.

Elektronenspektren zufolge ist die Koordinationsgeometrie einiger Nickel(II)-komplexe 6 im Festkörper anders als in Lösung. Während 6m und 6n (R: Bu^t, Hex^c) sowohl im kristallinen Zustand als auch in Lösung eine tetraedrische Struktur besitzen, liegt 6l (R: Pr^i) im Festkörper vermutlich in einem Gemisch aus planarer und tetraedrischer Form vor. 6j (R: Me) wie 6k (R: Et) in Lösung überwiegend planar, ist im Festkörper paramagnetisch. Wahrscheinlich besitzt das Nickel(II) in diesem Fall die Koordinationszahl 5. 6o (R: Ph) wiederum ist in Lösung paramagnetisch und weist im Festkörper eine planare Struktur auf.
Da die Nickel(II)-thiophosphinsäureamidokomplexe 6 somit keinem diskreten Strukturtyp zugeordnet werden können, kann man sie mit zu den sogenannten anormalen Nickel(II)-komplexen zählen. Ihre Koordinationsgeometrie wird bestimmt durch den Substituenten R am Stickstoff.

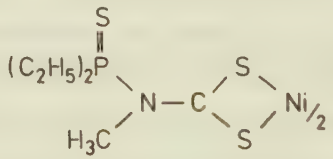
Die Ligandenfeldparameter für den Thiophosphinsäureamido-liganden 5 , näherungsweise abgeleitet aus den Spektren der oktaedrischen Chrom(III)-komplexe 6 d-f und des oktaedrischen Vanadin(III)-komplexes 6 c zeigen, daß 5



5

ein Schwachfeldligand mit starkem nephelauxetischem Effekt ist.

Schließlich wird über die Insertion von Schwefelkohlenstoff in die Metall - Stickstoff - Bindung von $[Et_2P(S)NMe]_2Ni$ 6 j berichtet, die zu dem Dithiocarbamatokomplex 8



8

führt, dessen Struktur aufgrund spektroskopischer Daten postuliert und durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde.

VIII. Literaturverzeichnis

(1) a) W. KUCHEN und H. HERTEL, Angew. Chem. 81 (1969) 127
b) W. KUCHEN und R. UPPENKAMP,
Z. Naturforsch. 35b (1980) 239
c) W. KUCHEN, A. MAMSCH, D. MOOTZ und M. STEFFEN,
Z. Anorg. Allg. Chem. 472 (1981) 133
d) H. KECK, W. KUCHEN, J. MATHOW, B. MEYER, D. MOOTZ
und H. WUNDERLICH, Angew. Chem. 93 (1981) 1019

(2) a) P. PORTA, A. SGAMELLOTTI und N. VINCIGUERRA,
Inorg. Chem. 7 (1968) 2625
b) P. E. JONES, G. B. ANSELL und L. KATZ,
Acta Cryst. B25 (1969) 1939
c) P. S. SHETTY und Q. FERNANDO,
Acta Cryst. B25 (1968) 1294
d) H. WUNDERLICH, Acta Cryst. B36 (1980) 717

(3) a) M. CALLIGARIS, G. NARDIN und R. RIPAMONTI,
J. Chem. Soc. (A) 1970, 714
b) A. MAMSCH, Dissertation, Düsseldorf 1981
c) H. WUNDERLICH, Acta Cryst. B38 (1982) 614

(4) V. GIANCOTTI, F. GIORDANO, L. RANDACCIO und
A. RIPAMONTI, J. Chem. Soc. (A) 1968, 757,
und dort zitierte Literatur

(5) a) V. GIANCOTTI und A. RIPAMONTI,
J. Chem. Soc. (A) 1969, 706
b) M. CALLIGARIS, A. CIANA, S. MERIANI, G. NARDIN,
L. RANDACCIO und A. RIPAMONTI,
J. Chem. Soc. (A) 1970, 3386
c) S. BRÜCKNER, M. CALLIGARIS, G. NARDIN und
L. RANDACCIO, Chem. Comm. 1969, 474

(6) W. KUCHEN und H. HERTEL, Chem. Ber. 101 (1968) 1991

(7) A. MÜLLER, V. V. KRISHNA RAO und G. KLINKSIEK,
Chem. Ber. 104 (1971) 1892

(8) K. URATA, T. YOGO, K. ITOH und Y. ISHII,
Bull. Chem. Soc. Jpn. 47 (1974) 2709

(9) H. SCHREM und J. WEIDLEIN,
Z. Anorg. Allg. Chem. 465 (1980) 109

(10) a) O. J. SCHERER und G. SCHIEDER,
Chem. Ber. 101 (1968) 4184
b) O. J. SCHERER und W. M. JANSSEN,
J. Organomet. Chem. 20 (1969) 111

(11) a) E. LINDNER und H. M. EBINGER,
J. Organomet. Chem. 47 (1973) 133
b) E. LINDNER und H. M. EBINGER,
Chem. Ber. 107 (1974) 448

(12) K. SASSE: „Phosphinsäuren und deren Derivate".
In: HOUBEN-WEYL: Methoden der organischen Chemie,
Bd. XII/1, 4. Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart 1963

(13) W. KUCHEN, H. BUCHWALD, K. STROLENBERG und J. METTEN,
Liebigs Ann. Chem. 652 (1962) 28

(14) Y. KURAMSHIN, N. R. SAFIULLINA, A. A. MURATOVA,
E. G. YARKOV und A. N. PUDOVIK,
Zh. Obshch. Khim. 45 (1975) 1194

(15) a) N. B. COLTHUP, L. H. DALY und S. E. WIBERLEY:
Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy,
2 n Ed., Academic Press, New York 1975
b) R. A. NYQUIST, Spectrochim. Acta 19 (1963) 713

(16) W. KUCHEN und H. MEYER,
Z. Anorg. Allg. Chem. 333 (1964) 71

(17) E. FLUCK, Topics in Phosphorus Chemistry 4 (1967) 291

(18) W. KUCHEN, K. STROLENBERG und J. METTEN,
Chem. Ber. 96 (1963) 1733

(19) J. BÖDEKER, J. Organomet. Chem. 56 (1973) 255

(20) F. EIDEN und E. SCHÖNDUVE,
Arch. Pharm. 307 (1974) 73

(21) A. SCHMIDPETER und J. EBELING,
Chem. Ber. 101 (1968) 815

(22) R. A. SHAW und E. H. M. IBRAHIM,
Angew. Chem. 79 (1967) 575

(23) K. ELLIS, D. J. H. SMITH und S. TRIPPETT,
J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1972, 1184

(24) J. BÖDEKER, P. KÖCKRITZ und R. JOHN-SCHENK,
J. Organomet. Chem. 111 (1976) 65

(25) H. - M. VETTER und H. NÖTH,
Chem. Ber. 96 (1963) 1308

(26) a) R. J. KERN, J. Inorg. Nucl. Chem. 24 (1962) 1105
b) W. HERWIG und H. H. ZEISS,
J. Org. Chem. 23 (1958) 1404
c) E. KURRAS, Naturwissenschaften 46 (1959) 171

(27) a) A. WEISS und H. WITTE: Magnetochemie.
Verlag Chemie, Weinheim 1973
b) C. J. O'CONNOR: „Magnetochemistry - Advances in
Theory and Experimentation".
In: Prog. Inorg. Chem. 29 (1982) 203

(28) H. L. SCHLÄFER und G. GLIEMANN: Einführung in die
Ligandenfeldtheorie, 2. Aufl., Akademische Verlags-
gesellschaft, Frankfurt am Main 1980

(29) E. A. BOUDREAUX und L. N. MULAY: Theory and Applications of Molecular Paramagnetism. Wiley-Interscience, New York 1976

(30) F. A. COTTON und G. WILKINSON: Anorganische Chemie, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1982

(31) N. N. GREENWOOD und A. E. EARNSHAW: Chemistry of the Elements. Pergamon Press, Oxford 1984

(32) D. NICHOLLS: „Cobalt", „Nickel" . In: J. C. BAILAR, H. J. EMELEUS, R. NYHOLM und A. F. TROTMAN-DICKENSON: Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford 1973

(33) A. B. P. LEVER, J. LEWIS und R. S. NYHOLM, J. Chem. Soc. (1963) 2552

(34) B. T. KILBOURN, H. M. POWELL und J. A. C. DARBYSHIRE, Proc. Chem. Soc. (London) 1963, 207

(35) B. N. FIGGIS, J. LEWIS, F. A. MABBS und G. A. WEBB, J. Chem. Soc. (A) 1966, 1411

(36) a) J. WEIDLEIN, J. Organomet. Chem. 49 (1973) 257

b) H. M. M. SHEARER und J. KING, In: G. E. COATES und K. WADE: Organometallic Compounds, Vol. 1, S. 354, Methuen, London 1967

(37) A. B. P. LEVER: Inorganic Electronic Spectroscopy. Elsevier, Amsterdam 1968

(38) H. HERTEL und W. KUCHEN, Chem. Ber. 104 (1971) 1740

(39) H. HERTEL und W. KUCHEN, Chem. Ber. 104 (1971) 1735

(40) W. KUCHEN und A. ROHRBECK, Chem. Ber. 105 (1972) 132

(41) R. G. CAVELL, W. BYERS und E. D. DAY, Inorg. Chem. 10 (1971) 2710

(42) R. J. H. CLARK: The Chemistry of Titanium and Vanadium. Elsevier, Amsterdam 1968

(43) C. E. SCHÄFFER und C. K. JØRGENSEN, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 34, no. 13 (1965)

(44) A. MÜLLER, V. V. KRISHNA RAO und E. DIEMANN, Chem. Ber. 104 (1971) 461

(45) R. G. CAVELL, E. D. DAY, W. BYERS und P. M. WATKINS, Inorg. Chem. 10 (1971) 2716

(46) Y. TANABE und S. SUGANO, J. Phys. Soc. Jpn. 9 (1954) 753, 766

(47) C. K. JØRGENSEN, Inorg. Chim. Acta Rev. 2 (1968) 65

(48) a) F. A. COTTON, D. M. L. GOODGAME und M. GOODGAME, J. Am. Chem. Soc. 83 (1961) 4690

(48) b) J. FERGUSON, J. Chem. Phys. 39 (1963) 116

(49) R. H. HOLM und M. J. O'CONNOR: „The Stereochemistry of Bis-Chelate Metal(II) Complexes". In: Prog. Inorg. Chem. 14 (1971) 241

(50) G. J. BULLEN, R. MASON und P. PAULING, Inorg. Chem. 4 (1965) 456

(51) D. F. EVANS, J. Chem. Soc. (1959) 2003

(52) L. SACCONI: „Electronic Structure and Stereochemistry of Nickel(II)". In: Transition Met. Chem. 4 (1968) 199

(53) V. J. KOESTER und T. M. DUNN, Inorg. Chem. 14 (1975) 1811

(54) C. K. JØRGENSEN, J. Inorg. Nucl. Chem. 24 (1962) 1571

(55) W. KUCHEN und A. JUDAT, Chem. Ber. 100 (1967) 991

(56) L. SACCONI, M. CIAMPOLINI und G. P. SPERONI, J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 3102

(57) H. J. KELLER und K. E. SCHWARZHANS, Angew. Chem. 82 (1970) 227

(58) R. H. HOLM und C. J. HAWKINS: „Stereochemistry and Structural and Electronic Equilibria",
In: G. N. LA MAR, W. D. HORROCKS,JR. und R. H. HOLM: NMR of Paramagnetic Molecules, Academic Press, New York 1973, S. 243, und dort zitierte Literatur.

(59) N. B. BLOEMBERGEN, J. Chem. Phys. 27 (1957) 595

(60) W. PETERS und G. HÄGELE,
Z. Naturforsch. 38b (1983) 96

(61) W. C. E. HIGGINSON, S. C. NYBURG und J. S. WOOD,
Inorg. Chem. 3 (1964) 463

(62) S. HEINZ, H. KECK und W. KUCHEN,
Org. Mass Spectrom. 19 (1984) 82

(63) M. L. MORRIS und R. D. KNOOB,
Org. Mass Spectrom. 17 (1982) 503

(64) J. KUTTER, Diplomarbeit, Düsseldorf 1978

(65) L. C. THOMAS: Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds.
Heyden, London 1974

(66) a) K. NAKAMOTO: Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 3. Ed.,
Wiley-Interscience, New York 1978

(66) b) S. H. H. CHASTON, S. E. LIVINGSTONE, T. N. LOCKYER, V. A. PICKLES und J. S. SHANNON, Aust. J. Chem. 18 (1965) 673

c) D. M. ADAMS und J. B. CORNELL, J. Chem. Soc. (A) 1968, 1299

d) J. BÖDEKER, Z. Chem. 11 (1971) 463

e) C. W. SCHLÄPFER, Y. SAITO und K. NAKAMOTO, Inorg. Chim. Acta 6 (1972) 284

f) D.S. JOARDAR, S. K. MONDAL und K. NAG, Bull. Chem. Soc. Jpn. 50 (1977) 1489

g) W. RUDZINSKI, G. T. BEHNKE und Q. FERNANDO, Inorg. Chem. 16 (1977) 1206

h) D. C. BRADLEY und M. H. GITLITZ, J. Chem. Soc. (A) 1969, 980

(67) M. F. LAPPERT, P. P. POWER , A. R. SANGER und R. C. SRIVASTAVA: Metal and Metalloid Amides. Ellis Horwood, Chichester 1980

(68) D. C. BRADLEY und M. H. GITLITZ, J. Chem. Soc. (A) 1969, 1152

(69) B. J. McCORMICK und R. I. KAPLAN, Can. J. Chem. 48 (1970) 1876

(70) B. J. McCORMICK, R. I. KAPLAN und B. P. STORMER, Can. J. Chem. 49 (1971) 699

(71) H. NÖTH und P. KONRAD, Chem. Ber. 116 (1983) 3552

(72) R. DINGLE, Inorg. Chem. 10 (1971) 1141

(73) M. BONAMICO, G. DESSY, C. MARIANI, A. VACIAGO und L. ZAMBONELLI, Acta Cryst. 19 (1965) 619

(74) H. Wunderlich, unveröffentlicht

(75) R. F. DALTON und K. JONES, J. Chem. Soc. (A) 1970, 590

(76) W. KUCHEN, A. JUDAT und J. METTEN, Chem. Ber. 98 (1965) 3981

(77) J. BÖDEKER und H. ZÄRTNER, Z. Chem. 14 (1974) 56

(78) D. D. PERRIN, W. L. ARMAREGO und D. R. PERRIN: Purification of Laboratory Chemicals, 2. Ed., Pergamon Press, Oxford 1980

(79) S. HERZOG und J. DEHNERT, Z. Chem. 4 (1964) 1

(80) A. ROHRBECK, Dissertation, Düsseldorf 1970

(81) H. HERTEL, Dissertation, TH Aachen 1967

(82) F. E. MABBS und D. J. MACHIN: Magnetism and Transition Metal Complexes. Chapman and Hall, London 1973

(83) S. W. PARR, J. Am. Chem. Soc. 30 (1908) 764

(84) G. O. MÜLLER: Lehrbuch der Angewandten Chemie, Bd. III, 4. Aufl., S. Hirzel Verlag, Leibzig 1981

(85) F. EHRENBERGER und S. GORBACH: Methoden der organischen Elementar- und Spurenanalyse. Verlag Chemie, Weinheim 1973

(86) E. SCHULEK und A. DOZSA, Z. Anal. Chem. 86 (1931) 81

(87) Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, E. Merck, Darmstadt 1979

(88) J. LEWIS und R. G. WILKINS: Modern Coordination Chemistry. Interscience Publishers Inc., New York 1960

(89) J. LÖLIGER und R. SCHEFFOLD, J. Chem. Educ. 49 (1972) 646

(90) H. P. FRITZ und K. - E. SCHWARZHANS, J. Organomet. Chem. 1 (1964) 208

IX. Anhang

Nachstehend sind die IR-Spektren der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen aufgelistet. Zur Charakterisierung der Intensitäten gelten folgende Abkürzungen:
vs: sehr stark, s: stark, m: mittel, w: schwach, sh: Schulter.
$\tilde{\nu}$ in [cm^{-1}]

4 a (kap.): $\tilde{\nu}$ = 3275 vs, 2980 vs, 2940 vs, 2910 s, 2880 s, 2815 m, 1455 s, 1405 s, 1375 s, 1260 w, 1240 w, 1090 vs, 1035 s, 1020 m, 1010 m, 820 vs, 775 vs, 755 vs, 735 s, 715 s, 695 s, 685 s, 570 s

4 b (kap.): $\tilde{\nu}$ = 3270 vs, 2970 vs, 2930 vs, 2900 s, 2875 s, 1455 s, 1400 s, 1375 s, 1265 m, 1235 m, 1115 vs, 1070 s, 1030 s, 1015 s, 940 s, 830 s, 770 vs, 745 s, 710 s, 690 sh, 680 s, 565 s

4 c (kap.): $\tilde{\nu}$ = 3280 vs, 2970 vs, 2930 vs, 2900 s, 2880 s, 1460 s, 1405 s, 1380 s, 1365 s, 1260 m, 1240 w, 1165 s, 1135 s, 1020 vs, 880 s, 810 s, 760 s, 740 s, 710 s, 675 s, 575 s

4 d (kap.): $\tilde{\nu}$ = 3280 vs, 2970 vs, 2930 vs, 2910 s, 2880 s, 1455 s, 1405 s, 1375 vs, 1360 vs, 1220 vs, 1200 s, 1035 s, 1015 vs, 925 w, 910 w, 845 s, 775 sh, 765 s, 730 s, 700 s, 675 s, 580 s, 470 w, 430 w

4 e (kap.): $\tilde{\nu}$ = 3280 vs, 2970 vs, 2930 vs, 2880 s, 2860 vs, 1460 sh, 1450 vs, 1405 s, 1375 m, 1350 w, 1295 w, 1260 w, 1235 w, 1185 w, 1145 w, 1100 vs, 1030 vs, 1015 s, 900 s, 890 s, 880 s, 840 s, 800 s, 770 vs, 750 s, 720 s, 685 s, 630 w, 580 s, 465 w

4 f (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3240 vs, 3050 w, 3020 w, 2980 m, 2940 w, 2920 w, 2880 w, 1605 vs, 1590 sh, 1495 vs, 1490 sh, 1450 m, 1410 s, 1400 s, 1305 s, 1295 vs, 1240 s, 1225 m, 1180 m, 1155 w, 1080 m, 1040 s, 1030 s, 995 w, 920 vs, 895 w, 795 s, 770 vs, 760 vs, 740 vs, 715 m, 695 s, 685 vs, 615 m, 570 s, 505 w, 430 m, 415 m

7 a (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1405 m, 1270 w, 1250 w, 1150 vs, 1105 sh, 1090 vs, 1035 s, 1030 s, 980 w, 970 w, 825 vs, 765 vs, 745 vs, 715 vs, 655 vs, 565 vs, 480 m, 435 vs

7 b (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1405 m, 1345 m, 1295 w, 1250 w, 1150 vs, 1095 vs, 1085 sh, 1025 s, 995 w, 980 w, 955 s, 815 s, 775 s, 765 s, 740 vs, 715 s, 670 w, 650 s, 565 s, 550 m, 465 s, 455 m

7 c (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1405 m, 1355 s, 1260 s, 1240 s, 1220 vs, 1140 vs, 1045 w, 1030 sh, 1020 s, 1000 m, 840 s, 765 vs, 730 vs, 720 s, 690 m, 665 s, 580 vs, 505 m, 485 s, 455 m

7 d (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1410 m, 1340 w, 1325 w, 1310 w, 1250 m, 1240 m, 1160 vs, 1140 s, 1095 s, 1040 m, 1030 m, 1015 m, 1000 m, 905 s, 895 s, 880 s, 840 m, 790 s, 760 vs, 735 s, 700 s, 675 m, 660 m, 605 w, 580 m, 550 s, 540 s, 500 w, 470 w, 450 w

7 e (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1590 s, 1295 vs, 1260 vs, 1170 m, 1150 m, 1075 w, 1040 s, 1030 vs, 1000 s, 970 s, 960 s, 915 w, 870 w, 790 sh, 780 s, 750 s, 735 s, 725 s, 690 s, 660 w, 640 w, 615 w, 590 w, 540 m, 530 m, 460 m

6 a (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1405 m, 1385 s, 1360 s, 1250 w, 1240 s, 1225 s, 1215 s, 1190 vs, 1070 vs, 1050 vs, 1030 s, 1015 s, 1000 s, 975 w, 835 vs, 775 vs, 740 s, 725 vs, 690 s, 685 sh, 660 m, 650 sh, 585 s, 560 m, 510 m, 495 m, 435 m,

6 b (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1405 m, 1345 w, 1320 w, 1300 w, 1260 sh, 1250 s, 1180 w, 1150 vs, 1100 s, 1065 w, 1050 m, 1030 m, 1000 m, 910 sh, 900 vs, 850 s, 830 vs, 800 s, 775 vs, 740 s, 705 s, 660 s, 570 m, 560 m, 550 sh, 480 sh, 470 m, 425 m

6 c (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1400 m, 1300 w, 1255 m, 1235 m, 1190 vs, 1120 s, 1045 s, 1025 s, 1000 s, 860 m, 825 vs, 765 vs, 735 s, 700 s, 670 s, 565 vs, 480 s, 450 m, 415 s, 375 s, 365 s

6 d (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1255 m, 1235 m, 1190 vs, 1125 s, 1050 s, 1030 s, 1000 s, 840 vs, 770 vs, 735 vs, 700 s, 665 s, 560 vs, 480 s, 415 s, 370 s

6 e (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1300 w, 1255 w, 1240 w, 1225 w, 1190 vs, 1080 vs, 1065 s, 1045 w, 1025 m, 1015 sh, 995 w, 970 w, 840 vs, 770 vs, 735 s, 720 vs, 690 w, 660 w, 650 w, 575 s, 560 sh, 505 w, 480 m, 430 w

6 f (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1585 s, 1570 w, 1405 w, 1270 vs, 1255 sh, 1170 w, 1065 w, 1030 s, 1010 m, 975 m, 910 m, 810 vs, 760 m, 740 m, 730 m, 720 m, 705 s, 660 m, 615 m, 560 m, 545 m, 500 s, 450 s

6 g (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1400 w, 1255 m, 1230 m, 1180 vs, 1150 m, 1120 vs, 1050 vs, 1025 m, 1000 s, 840 vs, 800 s, 790 sh, 765 vs, 740 s, 715 s, 700 s, 670 s, 655 s, 565 vs, 550 s, 485 w, 470 m, 455 m, 445 m, 415 m, 380 w, 360 w

6 h (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1405 w, 1300 m, 1260 m, 1240 w, 1165 vs, 1120 s, 1075 m, 1050 m, 1030 m, 1010 m, 990 w, 970 sh, 960 vs, 840 vs, 780 sh, 765 vs, 740 s, 710 s, 670 sh, 665 s, 570 s, 555 s, 495 m, 440 m, 415 w

6 i (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1405 m, 1355 s, 1255 sh, 1240 sh, 1205 vs, 1135 s, 1105 s, 1045 m, 1025 sh, 1020 s, 1000 s, 835 vs, 765 vs, 730 vs, 720 sh, 690 s, 665 s, 580 vs, 505 m, 485 s, 450 m, 435 m, 405 w

6 j (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1405 w, 1255 m, 1225 m, 1190 vs, 1145 w, 1115 w, 1065 s, 1045 s, 1035 s, 1025 s, 995 s, 835 vs, 790 s, 760 vs, 745 s, 735 s, 715 s, 700 s, 660 s, 570 s, 550 s, 460 s, 415 s, 360 w

6 k (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1400 m, 1345 m, 1300 s, 1255 m, 1230 w, 1200 vs, 1130 s, 1070 s, 1045 s, 1020 s, 995 s, 955 s, 830 vs, 775 vs, 760 vs, 735 vs, 700 s, 685 sh, 660 s, 565 s, 505 s, 435 s, 415 w, 330 s

6 l (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1400 m, 1355 m, 1340 m, 1310 m, 1250 m, 1235 w, 1210 m, 1180 vs, 1145 s, 1115 m, 1090 s, 1040 m, 1015 m, 995 m, 885 vs, 805 vs, 780 s, 745 vs, 735 m, 705 s, 680 m, 660 w, 610 m, 565 s, 520 w, 480 sh, 460 s, 410 m

6 m (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1400 m, 1355 s, 1255 m, 1230 s, 1210 vs, 1105 vs, 1045 m, 1020 m, 1025 sh, 1000 sh, 995 m, 840 vs, 770 vs, 745 s, 730 s, 695 m, 660 m, 585 s, 510 w, 480 m, 435 s, 410 w

6 n (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1400 w, 1360 s, 1345 m, 1310 w, 1255 m, 1240 m, 1160 vs, 1140 vs, 1045 s, 1020 s, 1000 s, 900 vs, 885 s, 840 s, 795 s, 760 vs, 740 s, 715 sh, 710 s, 685 s, 670 s, 590 s, 555 s, 490 w, 470 m, 455 m, 420 w, 405 w

6 o (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1585 s, 1565 m, 1400 w, 1280 vs, 1260 s, 1170 m, 1075 m, 1050 w, 1030 s, 1015 m, 1000 m, 990 m, 975 m, 950 w, 890 m, 830 m, 815 vs, 760 s, 750 vs, 710 sh, 705 vs, 695 vs, 630 m, 610 w, 555 s, 505 s, 454 m

6 p (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1400 w, 1300 w, 1270 m, 1255 m, 1240 m, 1190 vs, 1125 s, 1085 s, 1035 s, 1020 s, 990 w, 970 w, 895 vs, 850 vs, 765 vs, 755 vs, 705 s, 690 s, 655 s, 555 vs, 470 s, 450 s, 330 vs

8 (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2970 w, 2960 w, 2930 w, 2890 w, 2880 w, 1465 sh, 1445 m, 1425 s, 1395 m, 1375 w, 1300 vs, 1260 s, 1240 s, 1180 s, 1050 s, 1010 vs, 955 m, 785 vs, 750 s, 725 w, 705 s, 585 vs, 510 m, 430 m, 370 s, 310 w

Herrn Prof. Dr. H.-H. Schmidtke
danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats, außerdem ihm und Herrn Dr. T. Schönherr für die wertvollen Hinweise zur Interpretation der Elektronenspektren.

Die Röntgenstrukturanalyse wurde im Institut von Herrn Prof. Dr. D. Mootz durch Herrn Dr. H. Wunderlich vorgenommen. Ihnen sei an dieser Stelle herzlich für ihr Entgegenkommen gedankt.

Ganz besonders dankbar bin ich Herrn Dr. W. Peters für die engagierte Unterstützung dieser Arbeit.

Mein Dank gilt ebenso Herrn Prof. Dr. G. Hägele, sowie Herrn Dr. H. Keck und Herrn Dr. J. Mathow für viele weiterführende Diskussionen.

Des weiteren danke ich Frau D. Igelmund für die Hilfe bei der Reproduktion einiger analytischer und präparativer Arbeiten, ferner allen anderen Institutsangehörigen, die diese Arbeit förderten.

LEBENSLAUF

24. August 1946	geboren in Düsseldorf als Sohn des technischen Angestellten Helmut Fuchs und seiner Ehefrau Hertha, geb. Weil
1953 - 1957	Volksschule in Düsseldorf
1957 - 1963	Wilhelm - Fabry - Realschule in Hilden
April 63 - Sept. 66	Chemielaborantenlehre bei der Firma Henkel KGaA in Düsseldorf
Oktober 66 - Juni 69	Studium an der Fachhochschule Niederrhein, Abt. Mönchengladbach, Abschluß: Ing. (grad) für Textiltechnik
November 69 - Mai 70	Anstellung als Textilingenieur bei der Firma Henkel KGaA in Düsseldorf
Mai 1970	Beginn des Chemiestudiums an der Universität Düsseldorf
Januar 1974	Diplomvorprüfung
März 1978	Diplom
April 78 - April 80	Wissenschaftliche Hilfskraft im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf
April 80 - Juli 84	Wissenschaftlicher Angestellter im selben Institut und Anfertigung dieser Dissertation
Familienstand:	verheiratet, ein Kind

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606